

Trabajo Fin de Grado  
Ingeniería Química

# **Ingeniería básica de una Planta de Producción de PVC granular**

Autor:

Cristóbal Beltrán Domínguez

Tutor:

Manuel Campoy Naranjo

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016

Trabajo Fin de Grado  
Ingeniería básica de una Planta de Producción de PVC granular

Autor: Cristóbal Beltrán Domínguez  
Tutor: Manuel Campoy Naranjo

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2016

El Secretario del Tribunal

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar quiero agradecer a mi familia todo el apoyo recibido, no sólo durante la realización de este trabajo, sino a lo largo de todos estos años de estudio.

También me gustaría mostrar mi agradecimiento a todos los compañeros y profesores que me han ayudado a lo largo de la carrera.

En especial, quiero expresar mi más sincera gratitud al profesor D. Manuel Campoy Naranjo, por su dedicación y supervisión durante toda la realización del presente proyecto.

## RESUMEN

En el presente proyecto se lleva a cabo la ingeniería básica de una planta de producción de policloruro de vinilo (PVC) granular a partir de cloro y etileno como materias primas. Esta planta posee una capacidad de producción anual de 55.000 toneladas al año.

El complejo industrial en el cual transcurre este proceso consta de dos plantas de fabricación distintas: la de cloruro de vinilo (CVM) y posteriormente la del propio policloruro de vinilo.

En la primera de ellas tiene lugar la formación de dicloroetano (DCE), que es un producto intermedio en la obtención del cloruro de vinilo y que se produce mediante dos operaciones distintas, como son la cloración directa del etileno y la oxiclорación.

El siguiente paso es la purificación de dicho dicloroetano, procedente de ambas vías y que se realiza en una unidad formada por dos columnas de destilación.

Posteriormente, el DCE depurado se alimenta a un reactor de craqueo o pirólisis para producir el cloruro de vinilo monómero y también se genera ácido clorhídrico. A la salida del reactor el producto compuesto por CVM, HCl y dicloroetano no convertido entra en una nueva etapa de purificación. En ella se separan el ácido clorhídrico y el DCE (que se recirculan al reactor de oxiclорación y a la fase de purificación de dicloroetano, respectivamente) del cloruro de vinilo, que será empleado en la siguiente planta como materia prima para fabricar el PVC.

A continuación, se encuentra la planta de policloruro. El CVM obtenido en el proceso anterior se introduce como alimentación a un reactor de polimerización, junto con agua desmineralizada y una serie de aditivos, para producir la resina de PVC en suspensión.

El producto resultante del reactor, que es un "slurry" formado básicamente por PVC, agua y CVM no polimerizado, pasa por una fase de desgasado y por una columna de stripping para retirar todo el porcentaje de monómero que contiene y se envía a una unidad de centrifugado en la cual se separan el agua por un lado y el PVC húmedo por otro.

Finalmente, dicho PVC húmedo se alimenta a un secador junto con aire seco precalentado y de este equipo salen dos corrientes: una con aire húmedo y otra con PVC seco, el cual se envía, tras pasar por una etapa de tamizado para cumplir con las especificaciones de producto requeridas, a unos silos de almacenamiento desde los cuales se distribuirá la resina de policloruro de vinilo producida.

## **ABSTRACT**

In the present project it is carried out the basic engineering of a production plant of granular polyvinylchloride (PVC) from chlorine and ethylene as raw materials. This plant has an annual production capacity of 55,000 tons per year.

The industrial complex in which this process takes place has got two different plants of manufacture: vinyl chloride (CVM) and polyvinylchloride.

In the first of these takes place the formation of dichloroethane (DCE), which is an intermediate product in the preparation of vinyl chloride and it is produced by two different operations, such as direct chlorination of ethylene and oxychlorination.

The next step is the purification of the dichloroethane, from both operations and it is performed in a unit consisting of two distillation columns.

Subsequently, the purified DCE is fed into a cracking or pyrolysis reactor to produce vinyl chloride monomer and hydrochloric acid too. On leaving the reactor the product composed of CVM, HCl and dichloroethane not transformed enter into a new stage of purification. In this stage, hydrochloric acid and DCE (which are recirculated to the oxychlorination reactor and the purification stage dichloroethane, respectively) are separated of vinyl chloride, which will be used in the next plant as raw material for making PVC.

In the polyvinyl chloride plant, the CVM obtained in the previous process is fed to a polymerization reactor, together with demineralized water and additives to produce PVC resin in suspension.

The product from the reactor, which is a "slurry" basically formed by PVC, water and CVM unpolymerized, goes through a phase of degassing and column stripping to remove all percent monomer containing and sent to a unit of centrifuge in which the water on one side and wet PVC on the other are separated.

Finally, the wet PVC is fed into a dryer with preheated dry air and there are two streams that go out from this equipment: one with humid air and other with dry PVC, which is sent, after passing through a screening step to meet specifications product required, to some storage silos from which the polyvinylchloride resin produced is distributed.

# ÍNDICE

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Introducción</b>                                  | <b>15</b> |
| <i>1.1. Definición del Proyecto</i>                     | <i>15</i> |
| 1.1.1. Bases del proyecto                               | 15        |
| 1.1.2. Alcance del proyecto                             | 15        |
| 1.1.3. Localización de la instalación                   | 16        |
| <i>1.2. El PVC y sus características</i>                | <i>20</i> |
| <i>1.3. Procesos de obtención de PVC</i>                | <i>22</i> |
| <br>  |           |
| <b>2. Memoria Descriptiva y Justificativa</b>           | <b>29</b> |
| <i>2.1. Proceso de Producción del cloruro de vinilo</i> | <i>29</i> |
| 2.1.1. Antecedentes                                     | 31        |
| 2.1.2. Materias primas                                  | 32        |
| 2.1.2.1. Características de las materias primas         | 32        |
| 2.1.2.2. Proceso de obtención de las materias primas    | 32        |
| 2.1.3. Cloración directa                                | 34        |
| 2.1.4. Oxiclорación                                     | 38        |
| 2.1.5. Depuración de dicloroetano                       | 41        |
| 2.1.6. Pirólisis (cracking) del dicloroetano            | 43        |
| 2.1.7. Depuración del cloruro de vinilo monómero        | 45        |

|   |           |
|---|-----------|
| <i>2.2. Proceso de Producción del policloruro de vinilo</i> | <i>47</i> |
| 2.2.1. Esquemas del proceso de producción de Resina de PVC  | 47        |
| 2.2.2. Materias primas                                      | 48        |
| 2.2.3. Polimerización en suspensión                         | 49        |
| 2.2.4. Desgasado  | 51        |
| 2.2.5. Stripping  | 52        |
| 2.2.6. Centrifugado   | 53        |
| 2.2.7. Secado   | 53        |
| 2.2.8. Cribado y molienda                                   | 54        |
| 2.2.9. Recuperación del cloruro de vinilo                   | 55        |
| <br>  |           |
| <b>3. Memoria de Cálculo</b>                                | <b>56</b> |
| <br>  |           |
| <i>3.1. Balances de materia en la Planta de CVM</i>         | <i>57</i> |
| 3.1.1. Cloración directa                                    | 57        |
| 3.1.2. Oxidación  | 60        |
| 3.1.3. Depuración de DCE                                    | 64        |
| 3.1.4. Pirólisis o craqueo                                  | 66        |
| 3.1.5. Depuración de CVM                                    | 68        |
| <i>3.2. Balances de materia en la Planta de PVC</i>         | <i>69</i> |
| 3.2.1. Polimerización en suspensión                         | 69        |
| 3.2.2. Desgasado  | 70        |
| 3.2.3. Stripping  | 71        |
| 3.2.4. Centrifugado   | 72        |
| 3.2.5. Secado   | 72        |

|   |            |
|---|------------|
| 3.3. <i>Balances de energía en la Planta de CVM</i> | 74         |
| 3.3.1. Reactor de Cloración Directa                 | 74         |
| 3.3.2. Reactor de Oxidación                         | 75         |
| 3.3.3. Depósito de DCE sucio                        | 78         |
| 3.3.4. Reactor de Pirólisis o Cracking              | 80         |
| 3.4. <i>Balances de energía en la Planta de PVC</i> | 82         |
| 3.4.1. Unidad de secado                             | 82         |
| 3.5. <i>Diseño de equipos en la Planta de CVM</i>   | 84         |
| 3.5.1. Reactor de Cloración directa                 | 84         |
| 3.5.2. Reactor de Oxidación                         | 87         |
| 3.5.3. Columnas de Depuración de DCE                | 90         |
| 3.5.4. Reactor de Craqueo o Pirólisis               | 100        |
| 3.5.5. Columnas de Depuración de CVM                | 102        |
| 3.6. <i>Diseño de equipos en la Planta de PVC</i>   | 113        |
| 3.6.1. Reactor de Polimerización                    | 113        |
| <br>  |            |
| <b>4. Mediciones y Presupuesto</b>                  | <b>115</b> |
| 4.1. <i>Planta de cloruro de vinilo</i>             | 115        |
| 4.1.1. Reactor de Cloración directa                 | 115        |
| 4.1.2. Reactor de Oxidación                         | 116        |
| 4.1.3. Columna de destilación C-1                   | 116        |
| 4.1.4. Columna de destilación C-2                   | 120        |
| 4.1.5. Reactor de Pirólisis o craqueo               | 121        |
| 4.1.6. Columna de destilación C-3                   | 122        |
| 4.1.7. Columna de destilación C-4                   | 124        |

|  |            |
|--|------------|
| 4.2. Planta de policloruro de vinilo                                       | 126        |
| 4.2.1. Reactor de Polimerización   | 126        |
| 4.3. Presupuesto total de la Ingeniería básica de las Plantas de CVM y PVC | 127        |
| <b>5. Planos y diagramas</b>   | <b>128</b> |
| 5.1. Diagrama de bloques planta de CVM                                     | 128        |
| 5.2. Diagrama de bloques planta de PVC                                     | 128        |
| 5.3. Diagrama de flujo planta de CVM                                       | 128        |
| 5.4 Diagrama de flujo planta de PVC  | 128        |
| <b>6. Conclusiones</b>   | <b>129</b> |
| <b>7. Bibliografía</b>   | <b>130</b> |

## ÍNDICE DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1. Capacidad de producción de PVC en España (kt/año) | 27 |
| Tabla 2. Entradas y salidas de la unidad de cloración      | 60 |
| Tabla 3. Entradas y salidas del reactor de oxiclорación    | 64 |
| Tabla 4. Entradas y salidas de la unidad de pirólisis      | 67 |
| Tabla 5. Entradas y salidas de la unidad de polimerización | 70 |
| Tabla 6. Temperatura y composición de cada corriente       | 74 |
| Tabla 7. Caudales y Cp de cada componente                  | 75 |
| Tabla 8. Temperatura y composición de cada corriente       | 76 |
| Tabla 9. Caudales y Cp de cada componente                  | 77 |
| Tabla 10. Temperatura y composición de cada corriente      | 78 |
| Tabla 11. Caudales y Cp de cada componente                 | 79 |
| Tabla 12. Temperatura y composición de cada corriente      | 80 |
| Tabla 13. Caudales y Cp de cada componente                 | 81 |
| Tabla 14. Especificaciones de la alimentación de C-1       | 91 |
| Tabla 15. Especificaciones de la columna C-1               | 91 |
| Tabla 16. Resultados diseño preliminar C-1                 | 92 |
| Tabla 17. Resultados diseño preliminar C-1                 | 92 |
| Tabla 18. Especificaciones de la columna C-1               | 93 |
| Tabla 19. Especificaciones de la columna C-1               | 94 |
| Tabla 20. Resultados diseño riguroso C-1                   | 94 |
| Tabla 21. Resultados diseño riguroso C-1                   | 95 |
| Tabla 22. Especificaciones de la alimentación de C-2       | 96 |
| Tabla 23. Especificaciones de la columna C-2               | 96 |
| Tabla 24. Resultados diseño preliminar C-2                 | 97 |
| Tabla 25. Resultados diseño preliminar C-2                 | 97 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabla 26. Especificaciones de la columna C-2         | 98  |
| Tabla 27. Especificaciones de la columna C-2         | 98  |
| Tabla 28. Resultados diseño riguroso C-2             | 99  |
| Tabla 29. Resultados diseño riguroso C-2             | 99  |
| Tabla 30. Especificaciones de la alimentación de C-3 | 103 |
| Tabla 31. Especificaciones de la columna C-3         | 104 |
| Tabla 32. Resultados diseño preliminar C-3           | 104 |
| Tabla 33. Resultados diseño preliminar C-3           | 105 |
| Tabla 34. Especificaciones de la columna C-3         | 106 |
| Tabla 35. Especificaciones de la columna C-3         | 106 |
| Tabla 36. Resultados diseño riguroso C-3             | 107 |
| Tabla 37. Resultados diseño riguroso C-3             | 107 |
| Tabla 38. Especificaciones de la alimentación de C-4 | 108 |
| Tabla 39. Especificaciones de la columna C-4         | 109 |
| Tabla 40. Resultados diseño preliminar de C-4        | 109 |
| Tabla 41. Resultados diseño preliminar de C-4        | 110 |
| Tabla 42. Especificaciones de C-4                    | 110 |
| Tabla 43. Especificaciones de C-4                    | 111 |
| Tabla 44. Resultados diseño riguroso de C-4          | 111 |
| Tabla 45. Resultados diseño riguroso de C-4          | 112 |
| Tabla 46. Coste Reactor de Cloración                 | 115 |
| Tabla 47. Coste Reactor de Oxidación                 | 116 |
| Tabla 48. Datos de los componentes de C-1            | 118 |
| Tabla 49. Datos para hallar el coste de C2           | 120 |
| Tabla 50. Coste del Reactor de pirólisis             | 122 |
| Tabla 51. Datos para hallar el coste de C-3          | 123 |
| Tabla 52. Datos para hallar el coste de C-4          | 124 |
| Tabla 53. Presupuesto total                          | 127 |

# ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Localización geográfica del complejo industrial de producción de resina de policloruro de vinilo | 16 |
| Figura 2. Plantas productoras de resina de PVC en España   | 18 |
| Figura 3. Distribución de las capacidades europeas de producción de PVC                                    | 18 |
| Figura 4. Principales países exportadores a Marruecos  | 19 |
| Figura 5. Principales usos del PVC en Europa   | 21 |
| Figura 6. Estructura molecular del policloruro de vinilo (PVC)   | 22 |
| Figura 7. Esquema del proceso de producción de CVM y PVC   | 29 |
| Figura 8. Proceso de producción de DCE y cloruro de vinilo monómero  | 30 |
| Figura 9. Esquema de producción equilibrada de DCE y de cloruro de vinilo                                  | 30 |
| Figura 10. Proceso de cloración directa  | 37 |
| Figura 11. Proceso de oxiclорación   | 41 |
| Figura 12. Etapa de destilación del DCE  | 42 |
| Figura 13. Proceso de craqueo de DCE   | 44 |
| Figura 14. Sección de destilación del CVM  | 46 |
| Figura 15. Proceso de producción de PVC  | 47 |
| Figura 16. Esquema de fabricación de PVC en suspensión   | 48 |
| Figura 17. Proceso de polimerización en suspensión   | 51 |
| Figura 18. Sección de desgasado  | 52 |
| Figura 19. Diagrama de flujo del proceso de secado   | 54 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 20. Esquema unidad de depuración de DCE               | 64  |
| Figura 21. Esquema unidad de depuración de cloruro de vinilo | 68  |
| Figura 22. Proceso de producción de dicloroetano             | 78  |
| Figura 23. Precalentador del aire de secado                  | 82  |
| Figura 24. Secador del PVC húmedo                            | 83  |
| Figura 25. Unidad de depuración de DCE                       | 90  |
| Figura 26. Unidad de depuración de CVM                       | 102 |

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Definición del Proyecto

### 1.1.1. Bases del proyecto

El objetivo del presente proyecto es realizar la ingeniería básica de una planta de producción de policloruro de vinilo (PVC) granular. Dicho proyecto abarca desde la recepción de las materias primas necesarias, que son el cloro y el etileno, hasta la producción de la resina de PVC por el método de suspensión, con el consiguiente proceso de acabado que satisfaga los requisitos y su correspondiente preparación para ser distribuida o comercializada.

La planta se encuentra ubicada en Palos de la Frontera (Huelva) y posee una capacidad de producción de 55.000 toneladas de PVC al año.

### 1.1.2. Alcance del proyecto

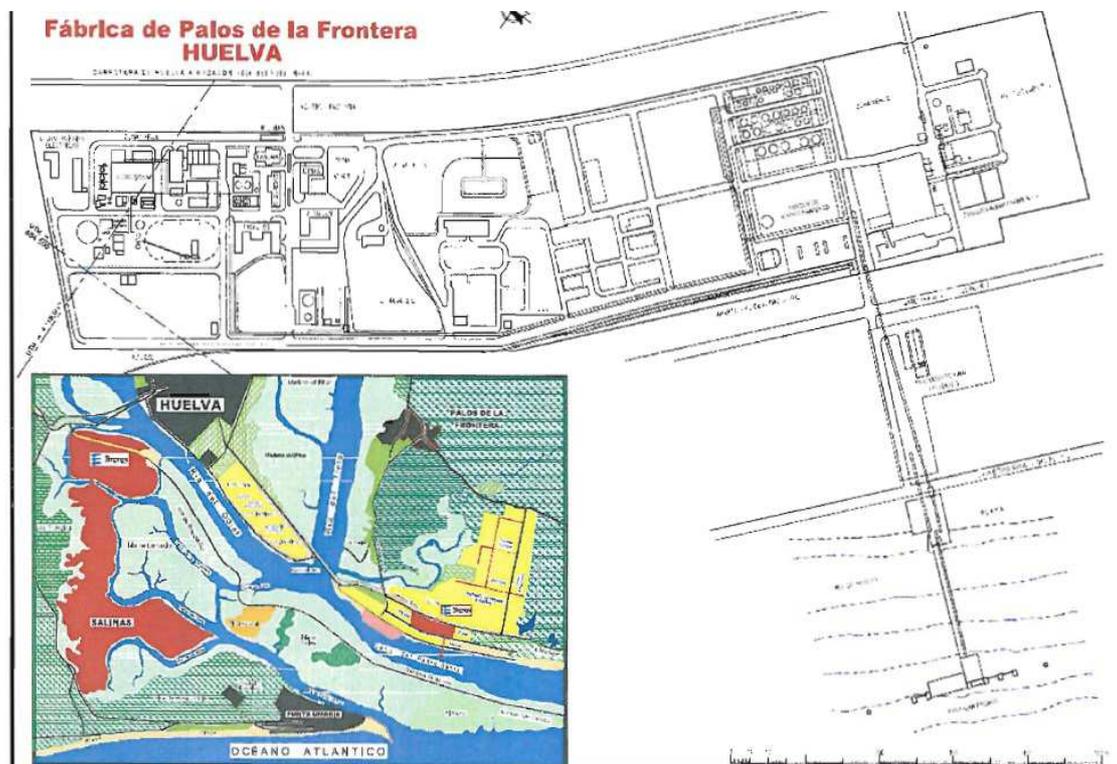
El trabajo se centra en:

- Una introducción sobre el policloruro de vinilo y sus características, que permiten su empleo en multitud de aplicaciones, así como los distintos procesos que existen para su obtención.
- Una descripción completa del proceso llevado a cabo para producir resina de policloruro de vinilo a partir de las materias primas, indicando datos y condiciones de operación de los diferentes equipos o unidades que constituyen el proceso global.
- Una memoria de cálculo que incluye el desarrollo de los balances de materia y energía de las dos plantas de fabricación en las cuales tiene lugar el proceso, junto con el diseño de los equipos principales que conforman las sucesivas etapas de producción.
- Una serie de mediciones para efectuar la estimación del coste individual de cada fase del proceso y del presupuesto global del proyecto.
- Un conjunto de planos y diagramas (de bloques y de flujos) de las dos plantas de producción que constituyen la ingeniería básica del presente proyecto.

### 1.1.3. Localización del emplazamiento

La fábrica de producción de PVC se encuentra ubicada geográficamente en Palos de la Frontera (Huelva), concretamente en el Polígono Industrial Nuevo Puerto de su término municipal y próxima a las plantas ya existentes de cloro-sosa y dicloroetano (DCE).

En la figura 1 es posible visualizar un plano de su ubicación exacta.



**Figura 1. Localización geográfica del complejo industrial de producción de resina de policloruro de vinilo. [44]**

Esta factoría de producción de resina de PVC consta de dos plantas: la planta de obtención de cloruro de vinilo monómero (CVM) y la del policloruro de vinilo.

Las razones que han llevado a ubicar el complejo industrial en este lugar de España son las siguientes:

- En primer lugar, en esa zona existe una planta de cloro-sosa y otra de 1,2 dicloroetano, pertenecientes a la compañía Ercros y que fueron puestas en marcha en 1973 y 1998, respectivamente.

La Planta de cloro-sosa produce cloro, sosa cáustica (NaOH) e hidrógeno (H<sub>2</sub>). La sosa es utilizada para obtener hipoclorito sódico o para su venta.

El cloro, por su parte, se emplea como materia prima en la fabricación de hipoclorito, ácido clorhídrico (junto con el hidrógeno) y también para originar el DCE.

La planta de 1,2 dicloroetano produce el DCE a partir del cloro procedente de la planta de cloro-sosa y de etileno. Posteriormente, este dicloroetano será enviado como materia de base a la planta de CVM para dar lugar al cloruro de vinilo y este último será tratado en la planta de PVC para fabricar la resina de policloruro de vinilo.

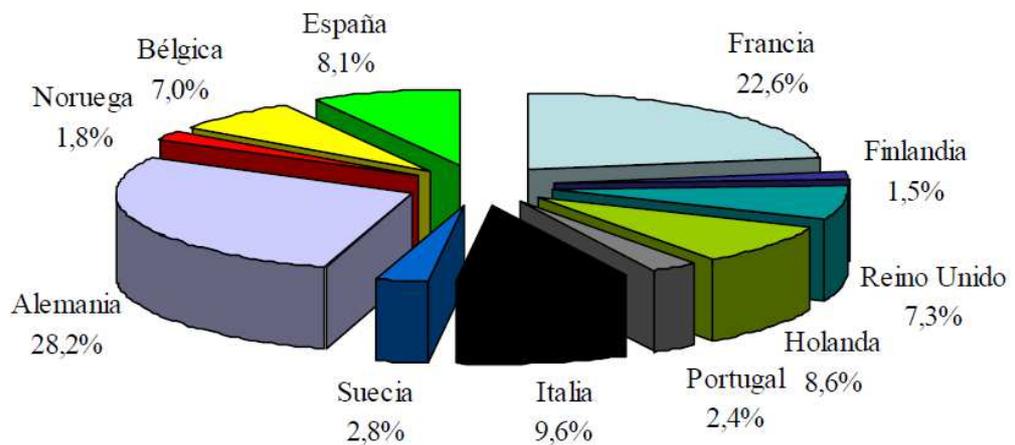
Asimismo, Ercros dispone de la concesión de la Salina de Huelva (situada en Isla Bacuta Norte y Cajavías, Aljaraque), que abastece a la planta de cloro-sosa, ya que el cloro se obtiene mediante electrólisis de la sal [44]

- El otro gran motivo que justifica la instalación de estas dos plantas de producción en esta localidad se debe a que las demás empresas productoras de resina de policloruro se encuentran todas en el norte de la península (como se puede observar en la figura 2). De esta forma se consigue satisfacer la demanda de países vecinos como son Portugal y Marruecos, así como de otros estados del Norte de África.



**Figura 2. Plantas productoras de resina de PVC en España. [14]**

Portugal es un país deficitario de PVC, debido a que su capacidad de producción de este polímero supone únicamente en torno al 2,4-2,5% del total de la fabricación de este producto en Europa Occidental (dato que se muestra en la figura 3 adjunta). Como consecuencia de ello, requiere un gran número de importaciones para su consumo propio.

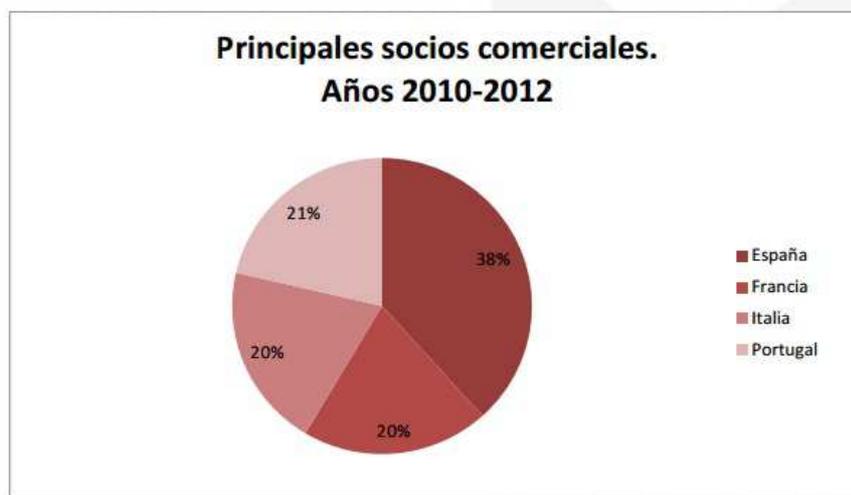


**Figura 3. Distribución de las capacidades europeas de producción de PVC. [10]**

Las relaciones diplomáticas entre España y Marruecos son excelentes, prueba de ello es que España se ha consolidado como el primer proveedor de Marruecos (e incluso se ha aumentado la ventaja respecto de Francia).

El producto español es considerado tecnológicamente más avanzado y de mejor calidad que el nacional marroquí. Además, la cercanía geográfica de ambos países (y concretamente entre Huelva y Marruecos) ofrece una ventaja logística que repercute también en el precio final. En este sentido, el hecho de que Huelva cuente con adecuadas instalaciones portuarias facilita las exportaciones de policloruro de vinilo de un país a otro.

La figura 4 recoge los principales países proveedores de Marruecos.



**Figura 4. Principales países exportadores a Marruecos. [5]**

El sector de envase y embalaje a partir de PVC y otros materiales plásticos ha registrado un notable desarrollo en los últimos años y ello ha provocado que el volumen de las importaciones de estos productos haya crecido considerablemente y que España ocupe los primeros puestos como suministrador.

Cabe destacar también el sector de la construcción, en el cual las mayores importaciones marroquíes de tuberías, perfiles, accesorios... de PVC proceden igualmente de España. [5]

## 1.2. El PVC y sus características

El policloruro de vinilo o PVC es uno de los plásticos más usados en el mundo, junto con el polietileno y el polipropileno, debido a las múltiples cualidades que posee, así como a su gran versatilidad y a su precio, relativamente económico para las numerosas prestaciones que ofrece.

Se trata de un producto ligero, impermeable, aislante, química y biológicamente inerte, resistente al fuego y a la intemperie, de larga duración y de elevada transparencia.

Además se caracteriza por ser un material completamente inocuo, que no conlleva riesgos para la salud ni en su producción ni en su utilización, por lo que se considera idóneo para aplicaciones médicas. Es también una buena barrera para el oxígeno, la humedad y los olores y tiene propiedades antibacterianas, que lo hacen muy adecuado para envases y embalajes alimentarios.

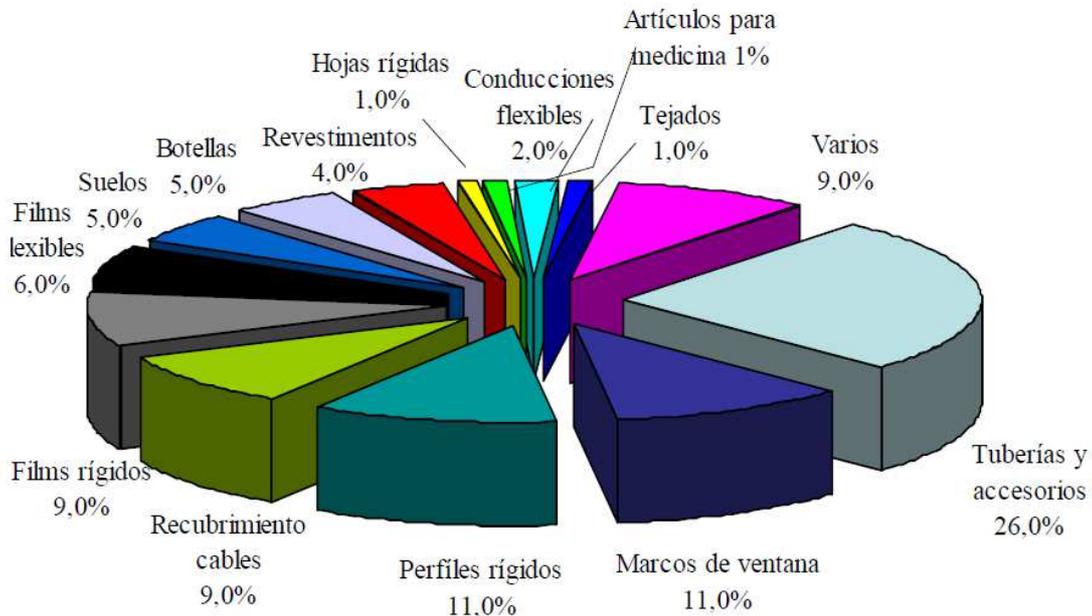
Asimismo, el contenido en cloro de su molécula confiere al PVC un buen comportamiento en caso de incendio, siendo un material auto-extinguible que no arde salvo en caso de estar en presencia de llama continuada.

Por último cabe recalcar su composición cualitativa, carente de toda presencia de metales pesados, que permite convenientemente la recuperación por valorización energética (incineración), además de su reciclado.

Como consecuencia de esta amplia variedad de propiedades de las que dispone, su uso está extendido en numerosos y diversos sectores, tanto industriales como domésticos, entre los que destacan:

- La construcción
- Envase y embalaje
- Industria del automóvil
- Aplicaciones médicas
- Electricidad y electrónica
- Agricultura
- Mobiliario
- Artículos de papelería
- Aplicaciones domésticas y de ocio
- Etc. [10]

En la figura 5 se puede ver una distribución de estas utilidades del PVC por sectores en Europa.



**Figura 5. Principales usos del PVC en Europa. [10]**

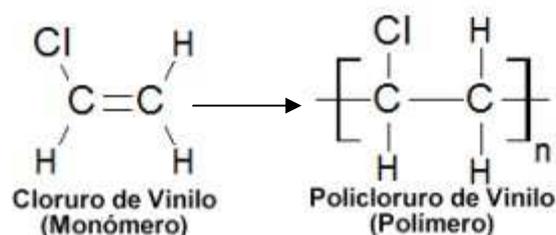
La incorporación de aditivos (estabilizantes, lubricantes, plastificantes, modificadores de impacto, cargas y pigmentos) permite transformar la resina en un producto acabado y posibilitan su utilización en multitud de aplicaciones: rígidas o flexibles, transparentes u opacas, compactas o espumadas, dependiendo de las necesidades del producto. Como ejemplo se puede citar su empleo para suelos en hospitales, colegios, etc, (por su facilidad para limpieza y desinfección, ya que la continuidad de su superficie permite evitar zonas mal desinfectadas como las juntas de baldosas).

Aproximadamente el 60% del PVC producido tiene una vida de servicio en sus aplicaciones entre 15 y 100 años. También posee beneficios medioambientales para los usos de corta vida, por ejemplo es utilizado en equipos médicos como es el caso de bolsas para sangre (conservándose la misma hasta cuatro veces más tiempo que con otros materiales). Consume menos energía en comparación con la fabricación de vidrio, es más ligero para el transporte y por tanto emite en su ciclo de vida menos anhídrido carbónico (CO<sub>2</sub>). Esto mismo ocurre en el uso del PVC para el caso de componentes del automóvil.

### 1.3. Procesos de obtención de PVC

El policloruro de vinilo o PVC es un material termoplástico (polímero sintético de adición) obtenido por la polimerización del cloruro de vinilo monómero ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ), mediante el proceso de polimerización en cadena por apertura de dobles enlaces ("chain-growth polymerization"). [1]

En la figura 6 se puede observar la estructura de ambas sustancias.



**Figura 6. Estructura molecular del policloruro de vinilo (PVC).** [1]

Existen dos clases de reacciones de polimerización claramente diferenciadas tanto por los mecanismos de las reacciones como por la naturaleza de los monómeros:

1. Polimerización en cadena por apertura de dobles enlaces ("chain-growth polymerization"): se produce como consecuencia de la activación de monómeros que cuentan en su estructura molecular con un doble enlace entre dos de sus átomos de carbono, en presencia de pequeñas concentraciones de iniciadores, de manera que sus dobles enlaces se abren y los monómeros reaccionan rápidamente entre sí, encadenándose unos con otros:

De esta forma se establecen nuevos enlaces coordinados y se generan nuevas moléculas, cuya masa molecular es múltiplo de la correspondiente al monómero. A tales efectos, el doble enlace puede considerarse como un grupo difuncional que no genera ningún tipo de residuo. Antiguamente, a este tipo de polimerizaciones se las conocía como poliadiciones.

El mecanismo de este tipo de polimerizaciones consiste en una serie de reacciones en cadena consecutivas y simultáneas que determinan las tres etapas fundamentales del crecimiento de la cadena macromolecular.

Las tres etapas son:

- Iniciación: se da mediante la activación o apertura del doble enlace en una molécula aislada de monómero, que queda electrónicamente desequilibrada.
- Propagación: ocurre al chocar las moléculas activadas con otras moléculas de monómero y unirse a ellas por ambos lados de los dobles enlaces abiertos.
- Terminación: se basa en la desactivación del grupo molecular al desaparecer el desequilibrio electrónico y las macromoléculas quedan de nuevo estabilizadas.

Esta clase de reacciones son muy rápidas. Dentro de ellas hay que destacar la polimerización radicalaria o por radicales libres, en la cual la activación del doble enlace puede realizarse no sólo mediante determinados iniciadores químicos (que es lo más frecuente en la práctica), sino también por la acción de elevadas temperaturas o de ciertas radiaciones.

2. Polimerización escalonada o paso a paso ("step-growth polymerization"): tiene lugar en monómeros que carecen de dobles enlaces pero disponen de varios grupos funcionales reactivos, los cuales reaccionan intermolecularmente generando moléculas mayores con grupos funcionales nuevos que, posteriormente, pueden crecer a su vez al reaccionar entre sí o con otras moléculas monoméricas. Los grupos funcionales reactivos pueden generar como residuos de reacción determinadas moléculas sencillas, como por ejemplo agua. En un principio estas reacciones fueron denominadas como policondensaciones.

En este caso, como se ha indicado anteriormente, la polimerización del cloruro de vinilo monómero (CVM) a policloruro de vinilo corresponde al primero de los dos tipos citados. [2]

Por otro lado, las reacciones de polimerización también se pueden clasificar atendiendo al medio en el que se producen: en la mayoría de las operaciones de polimerización por adición el monómero se encuentra en fase líquida inicialmente. Dentro de ellas existen varios procesos distintos: polimerización en masa, en disolución, en suspensión y en emulsión. Las resinas de PVC se pueden producir mediante estos cuatro tratamientos:

- **Polimerización en masa:** este método suele llevarse a cabo de manera continua, en ausencia de agentes de suspensión, emulsionantes y cualquier tipo de diluyentes (empleándose únicamente catalizador y agua), lo que da como resultado una resina con buena estabilidad.

Sus ventajas radican en su alta eficiencia volumétrica (gran capacidad de polimerización por unidad de volumen de reactor) y en la pureza del polímero obtenido, mientras que sus inconvenientes son debidos fundamentalmente a las elevadas viscosidades que se alcanzan en la masa reaccionante:

- Dificultad de agitación y falta de homogeneidad en las temperaturas de la masa en reacción, con el consiguiente riesgo de descomposiciones peligrosas o degradaciones que afectan a la calidad del producto.
- Los restos de monómeros sin reaccionar no se consumen completamente y contaminan el producto.
- Problemas de separación de los residuos de las policondensaciones, cuyas burbujas quedan atrapadas en la masa fluida sin ascender a la superficie (para luego alcanzar el condensador).
- El control del proceso es muy crítico y, por tanto, la calidad variable.

Se aplica tanto en polimerizaciones de apertura de dobles enlaces como en las escalonadas. En las primeras, el producto de la reacción puede verterse en moldes directamente, sin necesidad de eliminar el disolvente o de separar el polímero del medio de reacción (incluso el molde se puede utilizar a su vez como reactor, "cast polymerization"); en las segundas la polimerización en masa se usa frecuentemente (tanto en reacciones sencillas como en otras más complejas de intercambio de ésteres, como es el caso del PET).

Cabe destacar la existencia de varios subtipos de polimerización en masa:

- De polímeros solubles en sus monómeros: se produce un gran aumento de la viscosidad de la masa fluida. Algunos ejemplos son el poliestireno, el polimetacrilato de metilo y el poliacetato de vinilo, entre otros.
  - De polímeros insolubles en sus monómeros: a esta clase pertenecen el poliacrilonitrilo o el propio policloruro de vinilo, el cual es insoluble en el monómero de cloruro de vinilo y precipita por tanto durante el proceso. La ventaja que tiene la polimerización en masa del PVC frente a la misma en suspensión es que proporciona una pureza mucho mayor.
  - De polímeros hinchables por sus monómeros: es el caso del polietileno y se da en condiciones particulares (como a temperatura y presión elevadas).
- **Polimerización en disolución:** se realiza en numerosas polimerizaciones en cadena por apertura de dobles enlaces, añadiendo un disolvente al sistema con el fin de reducir la viscosidad de la masa de reacción y por tanto mejorar los coeficientes de transmisión de calor (camisa) y el control de la temperatura (por reflujo). Generalmente, se usan disolventes orgánicos, aunque también puede efectuarse con agua. Dicho disolvente interfiere en los mecanismos de reacción, pues genera radicales distintos a los derivados del monómero, interactúa con los grupos funcionales modificando su reactividad y además su presencia facilita la etapa de terminación de la polimerización, dando lugar a una disminución de la concentración de monómero y la consecuente reducción de la velocidad de reacción, un descenso del peso molecular del polímero, del grado de polimerización y de su estructura. Todas estas razones hacen que la elección del disolvente sea un factor clave.

A partir de esta alternativa se producen resinas de muy alta calidad. Puede ser homogénea (monómero y polímero solubles en el disolvente) o heterogénea (monómero gaseoso cuya disolución en el medio de reacción está controlada por la difusión y polímero insoluble en disolvente).

- **Polimerización en suspensión:** se emplea como medio de reacción el agua generalmente (con lo que el sistema es barato, no inflamable, no tóxico e inodoro). Tanto el monómero como el polímero son insolubles en ese medio diluyente, mientras que el iniciador debe ser soluble en el monómero e insoluble en dicho medio y se produce la apertura del doble enlace entre átomos de carbono. Las gotas de monómero se dispersan por medio de agitación intensa y adición de sustancias de suspensión como el alcohol polivinílico (es el más usado), fosfato cálcico, etc, que controlan el tamaño de partícula del polímero.

Puede considerarse como una polimerización en masa diminuta (en esencia) y repetida un gran número de veces en cada gota. Como la reacción tiene lugar en esas pequeñas gotas, el calor de reacción se puede disipar fácilmente en el agua que le rodea, que actúa como transmisor del calor a través de las paredes del reactor hasta el agua de refrigeración de la camisa exterior. Con ello, se logra un excelente control de la temperatura de polimerización y permite operar a mayores velocidades. Presenta no obstante el inconveniente de requerir la separación del polímero del agua mediante centrifugación o filtración y posterior secado (e incluso una etapa de extracción en caso de usar hidrocarburos pesados).

Las resinas obtenidas por este método poseen buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

Es el proceso más utilizado para la obtención de resina de PVC, correspondiéndole cinco octavas partes del mercado total.

- **Polimerización en emulsión:** para llevar a cabo este método de polimerización se usa un iniciador soluble en agua (en lugar de uno soluble en el monómero como ocurría en la polimerización por suspensión), se añade un emulsionante (aniónico o no aniónico) para producir partículas más pequeñas y una emulsión que no sedimenta, y se aumenta la concentración de surfactante por encima de un límite denominado *concentración crítica de formación de micelas*. El monómero forma gotitas de un tamaño de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$  que se mantienen en emulsión, protegidas por un "escudo" de surfactante a cuyo interior no llega el iniciador. Este exceso de surfactante forma micelas de pequeño tamaño (0,1 a 0,3  $\mu\text{m}$ ), en cuyo interior sí penetran el iniciador y las moléculas de monómero. En dicho interior tiene lugar la polimerización y a medida que progresa las micelas aumentan de tamaño, mientras las gotas de monómero desaparecen.

Esta vía de proceso ofrece las siguientes ventajas: permite obtener polímeros de mayor peso molecular y éste se controla con la concentración del agente emulsionante; la velocidad de reacción es mayor que en las otras alternativas; un control efectivo de la temperatura debido al rápido transporte de calor; tendencia mínima a la coalescencia de las partículas de polímero; reduce las reacciones laterales indeseables como la ramificación y la ciclación; permite detener la reacción en cualquier instante para añadir las sustancias necesarias para modificar las propiedades del polímero acabado. Estas razones hacen de la polimerización en emulsión una modalidad bastante empleada en la obtención del PVC. [3]

El policloruro de vinilo se fabrica fundamentalmente por los dos últimos procesos: polimerización en suspensión (que da el s-PVC) y polimerización en emulsión (con el que se obtiene e-PVC); la producción del PVC en masa está prácticamente en desuso y el procedimiento en disolución casi no se utiliza. De ellos, el primero es el más comúnmente utilizado y constituye aproximadamente un 87% del mercado en Europa Occidental, mientras que el segundo ocupa en torno al 12-13%.

Asimismo, estos porcentajes de producción de policloruro de vinilo por las dos alternativas mencionadas pueden extrapolarse a España, ya que la mayoría de las plantas de obtención de este compuesto ubicadas en término nacional fabrican PVC en suspensión. En España existen tres empresas productoras: Ercros, con centros de producción en Vila-seca (Tarragona) y Monzón (Huesca); Arkema, con centro de producción en Hernani (Guipúzcoa) y Solvin Spain (anteriormente conocida como Vinilis), con centro de producción en Martorell (Barcelona), de las cuales sólo la de Hernani fabrica exclusivamente PVC en emulsión, tal y como se muestra en la tabla 1:

| Planta            | s-PVC<br>(kt/año) | e-PVC<br>(kt/año) | PVC (Total) (kt/año) |
|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| Ercros Vila-seca  | 130               | -                 | 130                  |
| Ercros Monzón     | 50                | 19                | 69                   |
| Arkema Hernani    | -                 | 35                | 35                   |
| Vinilis Martorell | 250               | -                 | 250                  |
| TOTAL             | 430               | 54                | 484                  |

**Tabla 1. Capacidad de producción de PVC en España (kt/año). [10]**

Es por ese motivo por el que se ha decidido adoptar únicamente el método de suspensión para la obtención de la resina de policloruro de vinilo en el presente proyecto y por consiguiente se ha abordado el diseño de la planta de producción en base a dicho proceso.

La diferencia entre los productos obtenidos por una u otra vía radica en el diferente tamaño de partículas de los mismos. Como consecuencia de ello, sus propiedades y aplicaciones son distintas:

El PVC en suspensión se utiliza en grandes cantidades en:

- Productos para la construcción (tuberías, accesorios, perfiles de ventanas, persianas, etc.).
- Productos de embalaje (botellas, films, blisters).
- Productos eléctricos y electrónicos (recubrimiento de cables, aislantes, cajas, conectores, etc).
- Productos para el hogar y ocio (muebles, utensilios, artículos deportivos, juguetes, etc.).
- Productos para usos médicos y clínicos (bolsas de transfusión sanguínea, guantes, tubos capilares, jeringuillas...).

El PVC en emulsión tiene asimismo aplicaciones específicas:

- En la construcción (recubrimientos de suelos y paredes, hojas rígidas y flexibles, láminas impermeables, etc.)
- Electricidad (separadores de baterías).
- Prendas de vestir (vestidos, guantes, zapatos, imitaciones a piel, etc.).
- Artículos del hogar (muebles, maletas, etc.).
- Automóvil (salpicaderos, revestimientos, capas anti-corrosión, etc.)
- Juguetes rígidos y blandos, muñecas, etc.
- Otros usos diversos (cinturones de seguridad, tintas, etc.). [10]

## 2. MEMORIA DESCRIPTIVA Y JUSTIFICATIVA

El proceso global de producción de resina de PVC, partiendo de las materias primas más básicas y pasando por la obtención del dicloroetano y el proceso de fabricación del cloruro de vinilo monómero que posteriormente será transformado a policloruro de vinilo granular, es el que se puede observar en la figura 7:

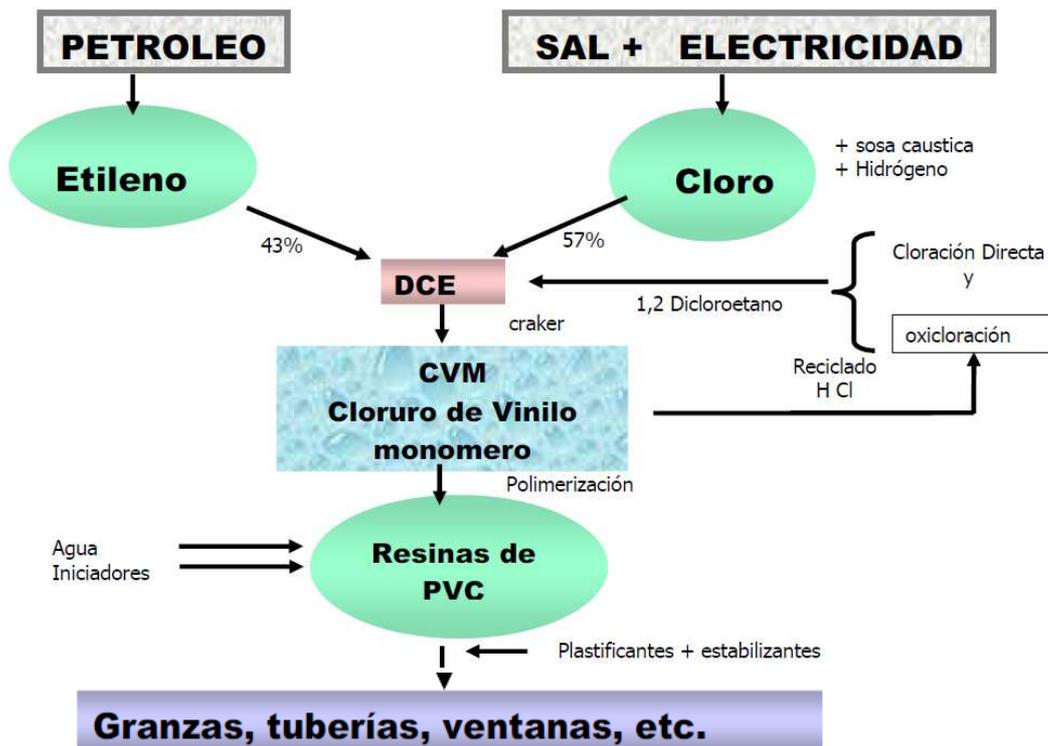


Figura 7. Esquema del proceso de producción de CVM y PVC. [10]

### 2.1. Proceso de Producción del Cloruro de Vinilo

Los dos esquemas que se muestran a continuación (en las figuras 8 y 9) representan el proceso global que se produce en la planta de cloruro de vinilo. En primer lugar se describen las distintas operaciones que tienen lugar para obtener el CVM líquido a partir del dicloroetano y se pueden observar los principales equipos en los cuales ocurren dichas operaciones. La segunda imagen hace referencia a las fases de este proceso, con las corrientes de entrada y salida que constituyen el balance de la planta y las distintas reacciones que se dan en ellas.

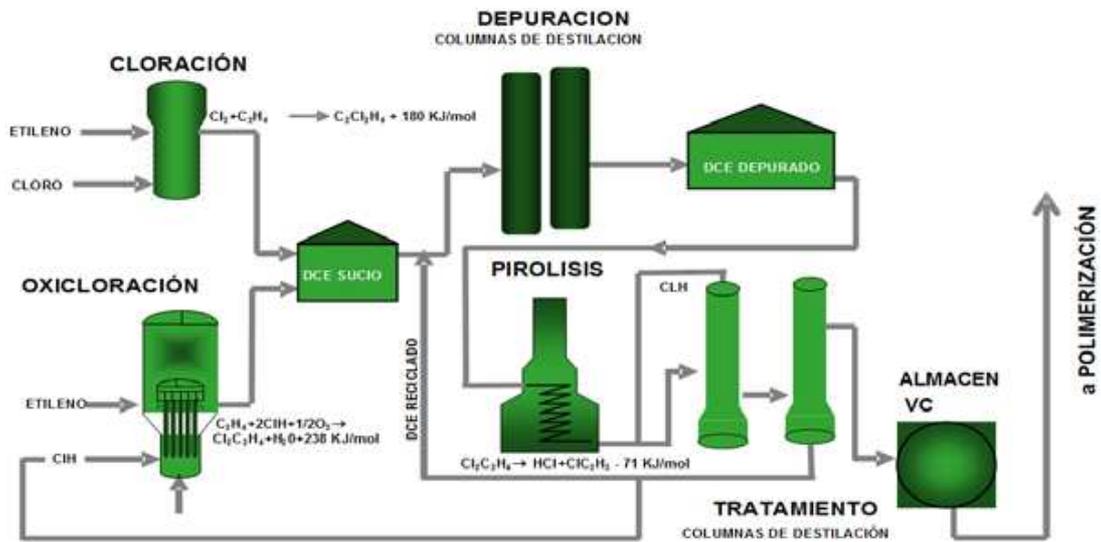


Figura 8. Proceso de Producción de DCE y Cloruro de vinilo monómero. [20]

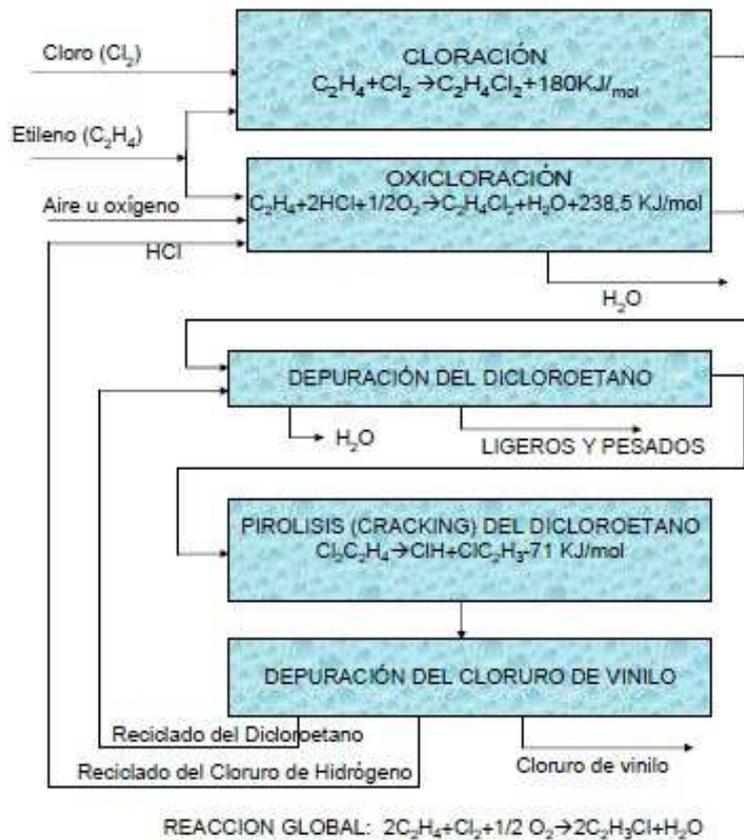


Figura 9. Esquema de producción equilibrada de DCE y de cloruro de vinilo. [10]

### 2.1.1. Antecedentes

La fabricación del cloruro de vinilo monómero empezó a llevarse a cabo en la década de los 30 y hasta el año 1960 era obtenido por hidrocloración en fase gaseosa del acetileno. Según creció la demanda de este producto y dada la gran disponibilidad de etileno desde el principio de los años 50, aparecieron nuevos procesos de fabricación basados en etileno y cloro, los cuales incluían la cloración directa de etileno para formar DCE (1,2-dicloroetano) y posteriormente se efectuaba la pirólisis del mismo para producir el CVM.

Sin embargo, en sus inicios la industria no tuvo un gran crecimiento pues el craqueo (o pirólisis) del DCE produce ácido clorhídrico como coproducto, el cual no tenía tanta salida comercial en aquella época. A finales de los años 50, el desarrollo de la oxiclación solucionó este problema del HCl, permitiendo una expansión de la industria del cloruro de vinilo.

Actualmente son estos dos procesos (la cloración directa del etileno y la oxiclación con cloruro de hidrógeno y oxígeno), seguidos de la pirólisis (*cracking*) del dicloroetano, los habitualmente utilizados para la obtención del CVM (ya no se usa en Europa el procedimiento de hidrocloración en fase gaseosa del acetileno). [16]

En la pirólisis del dicloroetano se produce cloruro de hidrógeno, que puede ser comercializado o bien reutilizado en el proceso de oxiclación, y lo mismo sucede con el DCE no transformado en la reacción. Cuando una unidad reutiliza la totalidad del dicloroetano y del cloruro de hidrógeno en la obtención del cloruro de vinilo (y por tanto no vende al exterior ninguno de estos dos compuestos) se dice que la unidad está equilibrada y al procedimiento se lo conoce como proceso balanceado de producción de CVM.

Habida cuenta que no se convierte la totalidad del dicloroetano, la parte no transformada es recirculada al proceso de depuración, donde entra junto con el DCE procedente de la cloración directa y el de la oxiclación. Esto hace que la cantidad de este producto a depurar sea superior al estequiométricamente necesario para obtener una tonelada de cloruro de vinilo monómero. La capacidad de depuración de dicloroetano de una planta es uno de los parámetros que se toma como referencia para la evaluación de los valores de emisión de las plantas.

Asimismo, para cierto tipo de contaminantes tales como el cobre y PCDD's/F's, es la capacidad de producción de DCE por vía oxiclación la referencia para la evaluación de las citadas emisiones.

## **2.1.2. Materias primas**

### 2.1.2.1. Características de las materias primas

El policloruro de vinilo es un polímero termoplástico que se obtiene de dos materias primas como son el cloro y el etileno. El primero constituye un 57% en peso de su composición y se produce a partir de la sal común o cloruro sódico (NaCl) y electricidad, mediante electrólisis. Por otra parte, el etileno representa el 43% en peso restante y proviene del petróleo a través de un cracking con vapor.

La unidad de producción del cloruro de vinilo monómero es equilibrada y en ella el cloro y el etileno (que son las materias primas necesarias para llevar a cabo este proceso) son suministrados por tubería, procedente de instalaciones próximas. El cloro proviene de la planta de cloro-sosa situada en el mismo polígono industrial Nuevo Puerto de Palos de la Frontera (Huelva, y que fue mencionada en la Introducción). El etileno, por su parte, es aportado por la Refinería de La Rábida, perteneciente a la compañía CEPSA y que se encuentra también localizada en dicho complejo industrial. De ello se deduce que las distancias de transporte a recorrer para el aprovisionamiento de las materias primas a la Planta de CVM son relativamente pequeñas.

Dado que el cloro se obtiene a partir de la sal junto con electricidad y el etileno procede del petróleo, es posible afirmar que éstas (sal y petróleo) son las materias base para la fabricación del policloruro de vinilo.

### 2.1.2.2. Proceso de obtención de las materias primas

En este apartado se describe brevemente el procedimiento que se sigue para producir el cloro y el etileno que, posteriormente, supondrán el comienzo del proceso global de fabricación del policloruro de vinilo granular. También se menciona el oxígeno, compuesto que también desempeña un papel importante en este proceso.

1) El cloruro de sodio o sal común es una fuente natural inagotable. El modo en que se extrae el cloro de la sal es mediante la operación de electrólisis, que se realiza en la planta de cloro-sosa.

En este proceso se generan como productos finales, además de cloro, sosa cáustica o hidróxido de sodio (NaOH) e hidrógeno, a partir de la electrólisis de una salmuera preparada con la sal disuelta en agua para luego ser disociada. Esa sal empleada procede de la Salina de Huelva (que se encuentra en el término municipal de Aljaraque, relativamente próxima al complejo), la cual abastece a la planta de cloro-sosa y cuya concesión pertenece también a la compañía Ercros.

La parte central de la electrólisis la constituye la "célula electrolítica". En ella, por efecto de la energía eléctrica, la salmuera se descompone: en el ánodo se desprende cloro que a continuación se seca, se comprime y se envía a la planta de cloruro de vinilo; mientras que en el cátodo el sodio se amalgama con el mercurio y esta amalgama se descompone con agua en la "pila", dando H<sub>2</sub> (que se filtra, se comprime y se envía igualmente a la planta de CVM donde se utiliza como combustible "limpio") y NaOH, que después de filtrarse se envía a los tanques de almacén de donde es expedida a los clientes externos.

El cloro sale de la electrólisis como gas húmedo a baja presión, pero debe ser seco, por lo que se procede a su secado para luego ser enviado directamente a la unidad de producción de cloruro de vinilo monómero.

Asimismo, el cloro tiene que ser además libre de inertes (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>), en caso contrario es necesaria una licuefacción y reevaporación posterior para la reducción de su contenido en dichas sustancias. Si no requiere licuado ni almacenaje intermedio y puede ser suministrado directamente entonces se simplifica el proceso, permite una reducción del consumo de energía y evita el hecho de tener que instalar complejos sistemas de almacenamiento, manipulación y control del cloro líquido.

Para disminuir aún más si cabe la posibilidad de que existan pérdidas de cloro a la atmósfera, la mayor parte de los equipos que lo contienen se encuentran ligados a un sistema de absorción de este producto en sosa cáustica, transformándolo en hipoclorito sódico, que también se produce en esta planta para su venta (ya que es ampliamente utilizado en la desinfección y en procesos de blanqueo). [9]

2) Por otro lado, el etileno se deriva del petróleo. El PVC es el plástico con menor dependencia de esta fuente no renovable (de la que hay disponibilidad limitada) de todos los que existen, ya que solamente un 4% del consumo total de petróleo se emplea para fabricar materiales plásticos y, de ese porcentaje, únicamente una octava parte corresponde al PVC.

Proviene de un cracker con vapor, siendo el proceso que tiene lugar en esta unidad un cracking térmico en fase vapor (steam cracking) del propio petróleo, en el cual se requiere que la presencia de propano y de propeno sea mínima al objeto de evitar la formación de cloropropanos y cloropropenos.

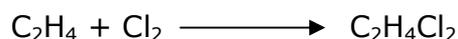
Debido a que el etileno es un gas que se almacena y transporta con dificultad en condiciones criogénicas, su producción y consumo se realizan dentro de grandes complejos industriales en los que se encuentra integrada la refinería de tipo petroquímico y las plantas de producción de derivados (como es el caso de este proyecto y que se ha comentado previamente). Es un producto altamente reactivo participando en una gran cantidad de reacciones como son oxidación, polimerización, halogenación, alquilación,...[17]

3) Otra materia prima a tener en cuenta en el proceso de producción de CVM es el oxígeno (O<sub>2</sub>), necesario para poder llevar a cabo la reacción de oxiclación del etileno. El oxígeno puede ser utilizado directamente, o bien puede ser reemplazado por aire, en cuyo caso el contenido en nitrógeno aumenta considerablemente el volumen de gases residuales a tratar.

### **2.1.3. Cloración directa**

En esta unidad de la planta de producción de CVM tiene lugar la reacción de cloración directa, que es aquella reacción en la cual el cloro gaseoso obtenido en la electrólisis se combina con el etileno, también gas y que procede de la refinería de La Rábida (situada en el término municipal de Palos de la Frontera, a escasa distancia de esta instalación), dando lugar al 1,2-dicloroetano ó DCE, que es un producto intermedio que posteriormente será empleado para fabricar el cloruro de vinilo.

La cloración del etileno es una reacción fuertemente exotérmica, en la que se desprenden 180 kJ/mol de calor y tiene la siguiente estructura:



Sin embargo, en este proceso se produce a su vez una reacción secundaria, que compite con la principal de cloración, y es la siguiente:



donde se forma el 1,1,2-tricloroetano junto con ácido clorhídrico.

La principal ventaja de esta operación es que permite altas tasas de conversión, ya que el DCE que se obtiene posee una pureza del 99,9%; una baja generación de residuos, evitando por tanto el gasto de insumos para su tratamiento. Los productos resultantes de esta etapa (teniendo en cuenta ambas reacciones) son aproximadamente un 99% de dicloroetano y en general menos de un 1% de otros productos tales como cloruro de etilo y 1,1,2 tricloroetano, que se obtiene en la reacción secundaria (como se ha indicado previamente). La formación de estos subproductos se puede reducir utilizando ciertos inhibidores (los más empleados suelen ser oxígeno o dimetilformamida).

El proceso tiene lugar en fase líquida, concretamente utiliza la fase líquida del dicloroetano como medio de reacción y se lleva a cabo en un reactor catalítico de lecho fijo.

Dado que se trata de un reactor catalítico, requiere el uso de un catalizador. Normalmente se emplean cloruros metálicos, siendo el cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) el más ampliamente utilizado (aunque también pueden usarse otros como cloruros de aluminio, cobre, antimonio...). [10]

El cloruro férrico o tricloruro de hierro es un compuesto químico perteneciente al grupo de los haluros metálicos (que se presenta en forma de color café oscuro). Es un sólido, bastante volátil pues su enlace es principalmente covalente, con una presión de vapor alta (por lo que sus puntos de fusión, ebullición y sublimación son relativamente bajos, ya que sólo hay que romper fuerzas de Van der Waals para poder pasar de un estado a otro). Debido a dicho carácter covalente, es soluble en disolventes orgánicos.

El  $\text{FeCl}_3$  es un producto altamente versátil y con propiedades únicas. Prueba de ello es la gran variedad de aplicaciones con las que cuenta y entre las que destacan:

- Posee un alto poder de formación de flóculos, característica que hace que sea un eficiente coagulante para el tratamiento de aguas residuales, aguas industriales y potabilización de agua. Además, el cloruro de hierro (III) ha sido utilizado durante muchos años como un acondicionador de lodos, etapa previa a la filtración.
- También es ampliamente utilizado como agente lixiviante, para la obtención y purificación de molibdeno, para el abatimiento de metales pesados como arsénico, para el grabado y tratamiento de superficies metálicas, etc.
- Asimismo, se utiliza en el laboratorio como ácido de Lewis para reacciones de catálisis como cloración y reacción de Friedel-Crafts de compuestos aromáticos.
- Por último, una de sus más importantes aplicaciones es en la electrónica para producir placas de circuito impreso. [18]

En la actualidad, existen nuevos procesos que emplean catalizadores complejos inorgánicos que proporcionan una mayor selectividad y disminuyen por tanto la formación de productos secundarios. Estos nuevos catalizadores no son corrosivos, lo que permite emplear como material de construcción de los equipos acero al carbono.

Las condiciones de operación varían entre 50 °C y 120 °C de temperatura y de 1 a 5 bares (absolutos) de presión. Dentro de este rango de temperatura, la cloración se puede realizar a baja temperatura o a alta temperatura:

- A baja temperatura (menos de 70 °C), es decir, la reacción se da por debajo del punto de ebullición del dicloroetano (que está en torno a los 83,44 °C aproximadamente), el cual debe ser lavado para eliminar el arrastre del catalizador y posteriormente secado, lo que implica un mayor consumo de energía. Por el contrario, esta opción tiene la ventaja de que el proceso es más selectivo y genera menos subproductos.
- A alta temperatura, la reacción se desarrolla a una temperatura superior al punto de ebullición del dicloroetano, e incluso mayor de 90 °C. El DCE se obtiene en fase gaseosa y se puede utilizar directamente en la unidad de cracking o pirólisis, esto conlleva menor consumo energético aunque se generan más subproductos que en la variante precedente. En este caso, es posible recuperar la energía del flujo de dicloroetano en fase vapor.

En este proceso la cloración directa sucede a una temperatura de 100 °C (alta temperatura), porque de esta manera el gasto energético disminuye considerablemente. La presión de operación es de 5 bar aproximadamente. La reacción tiene lugar con un pequeño exceso de etileno (un 3% en peso) y la conversión del reactivo limitante (cloro) se puede considerar completa, siendo la selectividad de la operación del 99%. En esta reacción de cloración no se produce agua.

Esta etapa se caracteriza porque se generan pequeñas cantidades de residuos y los venteos de gases residuales (principalmente etileno, cloro, cloruro de hidrógeno e inertes) deben ser tratados antes de su emisión a la atmósfera. [10]

La figura 10 muestra el diagrama de proceso de esta sección.

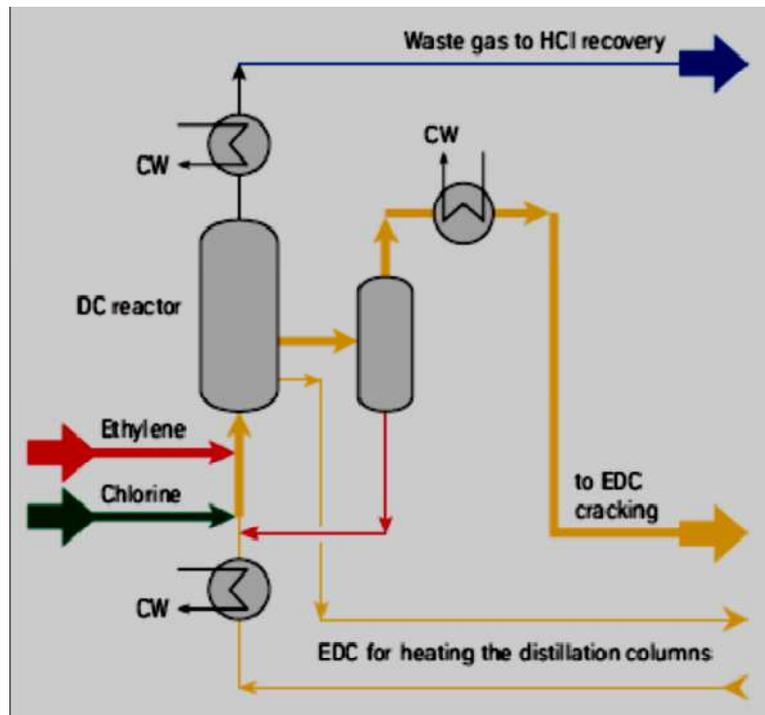


Figura 10. Proceso de cloración directa. [17]

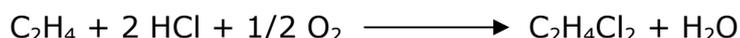
### 2.1.4. Oxícloración

En esta etapa del proceso de producción del cloruro de vinilo monómero se produce la reacción de oxícloración, en la que intervienen como reactivos el etileno gas (procedente de la misma refinería de La Rábida que suministraba al proceso de cloración directa), el ácido clorhídrico o HCl seco (el cual se aprovecha recirculando el obtenido en la operación de pirólisis posterior) y el oxígeno, obteniéndose como producto, al igual que en la unidad precedente, el 1,2-dicloroetano o DCE.

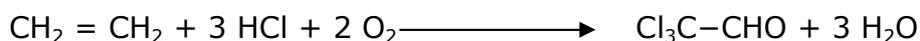
La fuente de suministro de oxígeno puede ser el aire u oxígeno puro. Los procesos que trabajan con aire requieren un ligero exceso del mismo y de etileno para asegurar la conversión del cloruro de hidrógeno. Esto presenta el inconveniente de que se incrementa la formación de subproductos y el volumen de gases residuales. Por el contrario, en los procesos que operan directamente con oxígeno puro, se precisa un mayor exceso de etileno en la alimentación que en la alternativa anterior, pero la temperatura de trabajo es más baja y se reducen la cantidad de subproductos y el volumen de gases residuales considerablemente. Sin embargo, estas ventajas deben ser ponderadas frente al coste del oxígeno, que es mayor que en el caso de usar aire.

No obstante, esta instalación va a funcionar con O<sub>2</sub> puro como reactivo (como todas las nuevas plantas, desde hace más de una década). La razón es que el empleo de dicho componente disminuye la cantidad de gas de venteo hasta en un 99% y el consiguiente ahorro de las unidades asociadas a este venteo (unidades de tratamiento, compresores,...) compensa el gasto que supone obtener el oxígeno puro.

La reacción de oxícloración es altamente exotérmica, liberándose unos 238,5 kJ/mol de energía y ese calor de reacción es recuperado por intercambio térmico produciéndose vapor, que optimiza el rendimiento energético de la planta. Esta reacción es de la forma:



Del mismo modo que ocurría en la unidad de cloración, en este caso también se da una reacción secundaria como es la formación de cloral (tricloroacetaldehído):



La oxícloración es un proceso que necesita una inversión mayor de capital, unos mayores costes de operación y que proporciona un DCE algo menos puro y de menor riqueza que la cloración directa, pero tiene la gran ventaja de que es un sumidero del cloruro de hidrógeno (coproducido en la obtención del cloruro de vinilo), por lo que su presencia se hace necesaria para poder cerrar el ciclo del HCl (y que el proceso sea de esta forma equilibrado).

La selectividad de la formación de dicloroetano es del 96%, siendo la conversión que se alcanza de ácido clorhídrico del 99%. [16]

El cloruro de hidrógeno, el etileno y el oxígeno reaccionan en fase gaseosa y la reacción se lleva a cabo en un reactor catalítico que puede ser de lecho fijo o de lecho fluido:

- Lecho fijo: el reactor tiene el aspecto de un intercambiador multitubular en el cual el catalizador está envasado en tubos verticales sujetos por una envoltura en la parte superior e inferior. Es importante que ese envasado dentro de los tubos sea uniforme para que la caída de presión, el flujo y el tiempo de residencia sean iguales en cada tubo. El calor de la reacción es eliminado generando vapor en el lado de la cubierta del reactor o haciendo pasar algún otro fluido de transferencia de calor a través de él.

La oxícloración por lecho fijo se realiza a temperaturas de 230-300°C) y presiones manométricas de 150-1.400 kPa (22-203 psig). Es importante controlar la temperatura.

- Lecho fluido: consiste en un recipiente con tubos cilíndricos verticales equipados con una rejilla de soporte y un sistema de aspersion del material de alimentación concebido para proporcionar una buena fluidización del catalizador y distribución de esa alimentación. Como consecuencia de ello, se garantiza un contacto íntimo entre los vapores del material de alimentación y el producto, el catalizador y la superficie de transferencia de calor y la temperatura se mantiene constante. Contiene en su interior a los distribuidores de alimentación y serpentines de enfriamiento para eliminar el calor y utiliza ciclones internos o externos para reducir el arrastre del catalizador.

Las condiciones de trabajo (presión y temperatura) son más bajas que en el caso de lecho fijo, con unos valores de 220 a 250 °C y de 2 a 6 bars de presión relativa.

Debido a que la temperatura en el reactor es más uniforme y a que las condiciones de operación son más bajas, se va a utilizar un reactor de lecho fluidizado para el desarrollo del proceso de oxiclорación en esta unidad de la planta de CVM, ya que el correcto control de la temperatura es fundamental para minimizar la formación de subproductos no deseados. Así pues, se va a operar con una temperatura de 225 °C y una presión de 6 bar.

Como se trata nuevamente de un reactor de tipo catalítico, la reacción es catalizada por una sal de cobre, que contiene cloruro cúprico ( $\text{CuCl}_2$ ) como compuesto activo primario, impregnado en una base porosa como alúmina (también puede contener muchos otros aditivos).

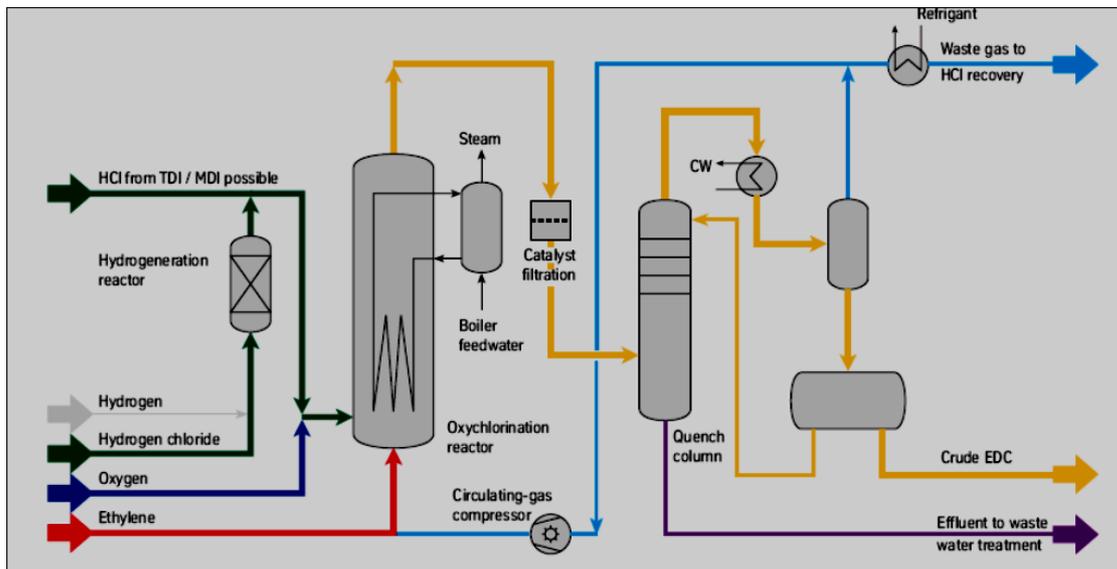
El proceso de oxiclорación del etileno aporta cerca del 50% de la cantidad del dicloroetano que se destina a la producción de CVM (el otro 50% procede de la cloración directa).

Mediante la reacción se produce octoclorodibenzofurano y productos de la misma familia. La formación total de dioxinas en el proceso depende de si esta operación se realiza en lecho fluido o en lecho fijo, obteniéndose 6 g/año ó 40 g/año en uno u otro respectivamente.

En esta unidad se originan a su vez una serie de residuos que deben ser tratados adecuadamente:

- Impurezas (monocloroetano, y 1,1,2-tricloroetano), que son extraídos del dicloroetano por destilación.
- Los venteos de gases deben ser tratados antes de su emisión a la atmósfera (sea por oxidación térmica o por oxidación catalítica) en un equipo flash.
- Los efluentes acuosos de la reacción obtenidos tras el enfriamiento brusco de los gases resultantes pueden tener trazas de compuestos organoclorados y de cobre (catalizador), que serán eliminados por *stripping* con vapor y por decantación, respectivamente.
- Los efluentes acuosos de las diferentes etapas de condensación tienen trazas de compuestos organoclorados que se eliminan por *stripping*.
- El catalizador consumido se separa por decantación. [10]

En la figura 11 se puede observar el proceso completo de oxiclación.



**Figura 11. Proceso de oxiclación. [17]**

### 2.1.5. Depuración de dicloroetano (DCE)

Esta sección es alimentada por dicloroetano que proviene de las siguientes fuentes:

- Proceso de cloración directa (aunque realmente el DCE que se produce mediante esta operación se podría enviar directamente al horno de craqueo o pirólisis como consecuencia de su elevada pureza).
- Proceso de oxiclación.
- Reciclado de la producción de cloruro de vinilo (el dicloroetano no transformado en el proceso de pirólisis se recircula hasta esta fase).
- En ocasiones, puede existir un suministro exterior de DCE a la instalación (cosa que no ocurre en este caso).

El objetivo de esta unidad es retirar tanto el agua como subproductos de alto y bajo punto de ebullición, es decir, con temperaturas de ebullición superiores e inferiores a la del DCE respectivamente y el dicloroetano es tratado para alcanzar el nivel de especificación exigido para obtener CVM.

En esta etapa de depuración primero se lleva a cabo un lavado con agua y sosa cáustica para absorber las trazas de cloruro de hidrógeno, cloro, catalizador y orgánicos solubles en agua (como el cloral y el 2-cloroetanol).

A continuación, se produce un secado del azeótropo y posteriormente una destilación del dicloroetano que, generalmente, consta de dos columnas:

1) La primera de ellas opera a 5 atm de presión y retiene por cabeza el agua y los ligeros (productos cuyo punto de ebullición es inferior al del DCE), tales como cloroformo, cloruro de etilo y tetracloruro de carbono; mientras que por fondo se separa más del 97% del DCE presente (que posee un 99,4–99,5% de pureza), que será alimentado a la sección de pirólisis. El agua va a la unidad de tratamiento de aguas residuales y el resto (fase orgánica), tanto líquido como gaseoso, pasa a la unidad de recuperación de HCl.

2) La segunda columna de destilación se alimenta con los fondos de la primera y en ella se separa el dicloroetano de los compuestos pesados (aquellos que poseen un punto de ebullición mayor que el DCE, como son el 1,1,2-tricloroetano y compuestos C4). El dicloroetano puro y seco es extraído de la parte superior de esta segunda columna.

Adicionalmente, se puede añadir a la unidad una tercera torre de destilación (como la que aparece en la figura 12) en la cual los productos ligeros y pesados son tratados para recuperar más DCE que todavía puedan contener y separar agua de los ligeros, aunque en esta planta no será necesaria la tercera columna. [16]

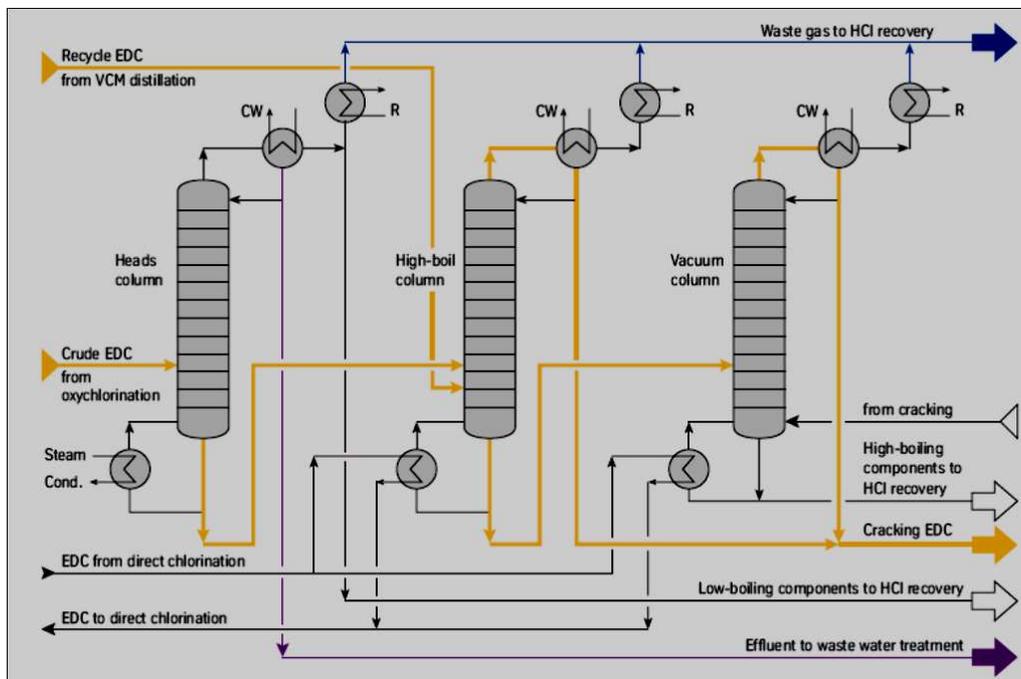


Figura 12. Destilación del DCE. [17]

En la etapa de depuración del dicloroetano los venteos de gases son tratados antes de su emisión a la atmósfera, sea por oxidación catalítica o por oxidación a alta temperatura.

Las aguas procedentes del secado azeotrópico son tratadas en una columna de *stripping*, donde pequeñas cantidades de ligeros y pesados son también separadas. [10]

### **2.1.6. Pirólisis (cracking) del dicloroetano**

La siguiente fase en el proceso de obtención de cloruro de vinilo monómero es la pirólisis o cracking del dicloroetano. En ella la molécula de este último se rompe dando lugar a una molécula de cloruro de vinilo y otra de cloruro de hidrógeno según la reacción de craqueo, que es una reacción endotérmica e incompleta en la cual es necesario aportar 71 kJ/mol de energía para que pueda llevarse a cabo.

La estructura de la reacción es:



Como se trata de una unidad de producción equilibrada, tanto el DCE no transformado como el HCl producido se reaprovechan en la propia instalación: el primero se recircula a la etapa anterior de depuración del mismo, mientras que el segundo se envía a la unidad de oxiclорación para obtener de nuevo 1,2-dicloroetano, reaccionando con el etileno y el oxígeno.

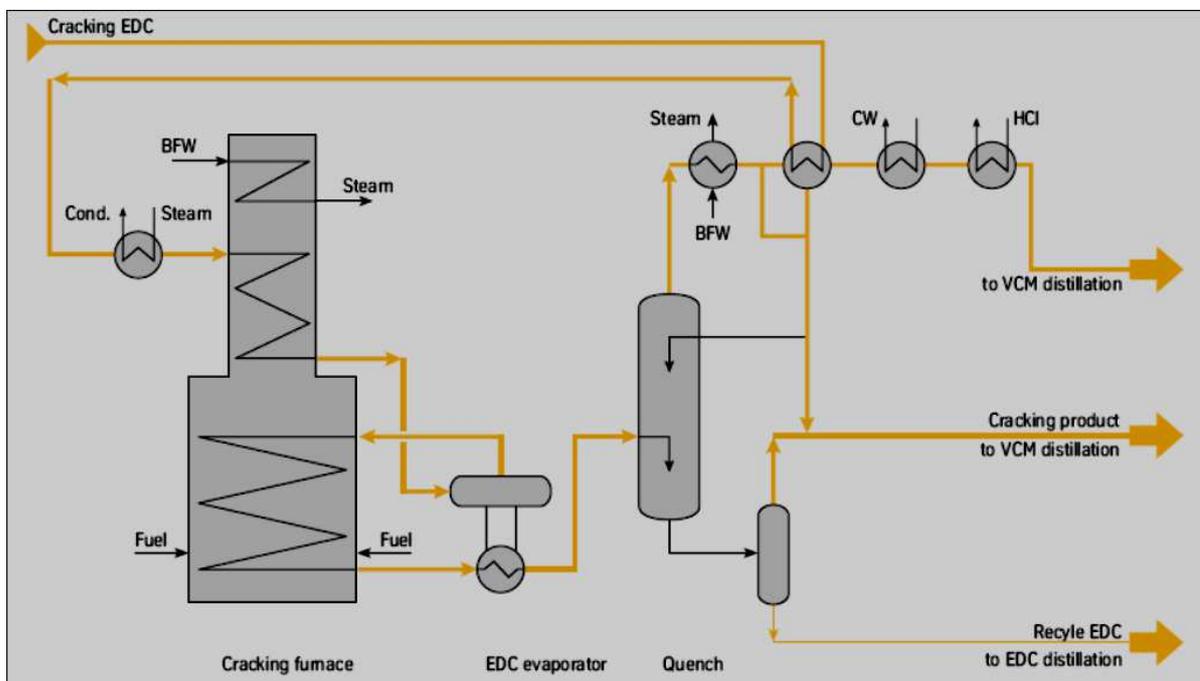
Además del dicloroetano y el ácido clorhídrico, como en todas las reacciones de craqueo, se producen diversos subproductos junto con algo de coque. Para disminuir la formación de esta sustancia se puede añadir una unidad de pre-evaporación del DCE. Esto permite tener periodos entre decoquizaciones superiores a un año. [17]

La producción del cloruro de vinilo a partir del dicloroetano se realiza por la pirólisis de éste: el DCE depurado en la etapa anterior del proceso entra al reactor de craqueo. Este reactor consiste en un horno calentado por aceite combustible o gas (fuel), que tiene una tasa de conversión por paso de dicloroetano del 60%, con el fin de obtener una alta selectividad en la fabricación de CVM (100%). La pirólisis o craqueo tiene lugar a 500 °C aproximadamente y 14 atm de presión.

A la salida del reactor se produce un enfriamiento brusco del flujo de gases o quench hasta los 90°C (al objeto de minimizar la formación de alquitranes y pesados), separándose la corriente gaseosa rica en HCl y la corriente líquida rica en cloruro de vinilo. Dicha operación ocurre en un intercambiadores de calor o enfriador, generando vapor. [16]

El proceso de pirólisis no genera residuos, pues todos sus productos son aprovechados o reciclados (por ejemplo el DCE no reaccionado es purificado, consumiendo el vapor ocasionado en el enfriamiento de la mezcla) y las emisiones de esta sección son únicamente los gases de la combustión del gas natural en los hornos.

La figura 13 hace referencia a la etapa de pirólisis del dicloroetano.



**Figura 13. Proceso de craqueo de DCE. [17]**

### **2.1.7. Depuración del cloruro de vinilo monómero (CVM)**

Una vez producida la pirólisis del dicloroetano, el producto de la unidad de craqueo, que está constituido básicamente por cloruro de vinilo, HCl, DCE no transformado y subproductos de la reacción, entra en la unidad de destilación o depuración. En ella estos componentes son separados por destilación en dos etapas:

- En la primera (columna de recuperación del HCl) se separa el cloruro de hidrógeno que, tras una hidrogenación opcional para eliminar las trazas de acetileno, es obtenido por cabeza de la torre y reciclado como materia prima al proceso de oxiclорación (lo que reduce la formación de subproductos no deseados). A su vez, la mayor parte de los subproductos volátiles son extraídos con el HCl y devueltos igualmente a la oxiclорación. Esta columna trabaja a 5 atm de presión.
- En la segunda columna de destilación se separa el cloruro de vinilo del dicloroetano. El CVM líquido se obtiene por cabeza y se envía a los depósitos de almacenamiento de este producto, mientras que por el fondo se separan el DCE, que se recircula a la unidad de depuración del mismo y otros subproductos. A esta corriente se le añade cloro para convertir los productos de bajo punto de ebullición (ligeros) en compuestos de alto punto de ebullición (pesados) y favorecer así la separación en la unidad de destilación del dicloroetano. Este segundo equipo también opera a 5 atm.

En ocasiones, el tren de destilación puede estar compuesto por tres columnas (en vez de dos) y en ese caso el CVM que salía por cabeza de la segunda columna se introduce en una tercera que recupera las trazas de ácido clorhídrico que pudiera llevar aún. Se trata por tanto de un stripper de HCl en el cual este componente sale por cabeza y se reintroduce en la primera columna de destilación. Sin embargo, no se requiere esta segunda columna para el diseño de esta planta, pues el producto final de cloruro de vinilo que se obtiene por el fondo de esta nueva torre posee una pureza superior al 99% en peso. [16]

La figura 14 muestra el tren de destilación para obtener el CVM producto. En esta sección del proceso no hay emisiones al aire y la neutralización del cloruro de vinilo se suele realizar con cal viva.

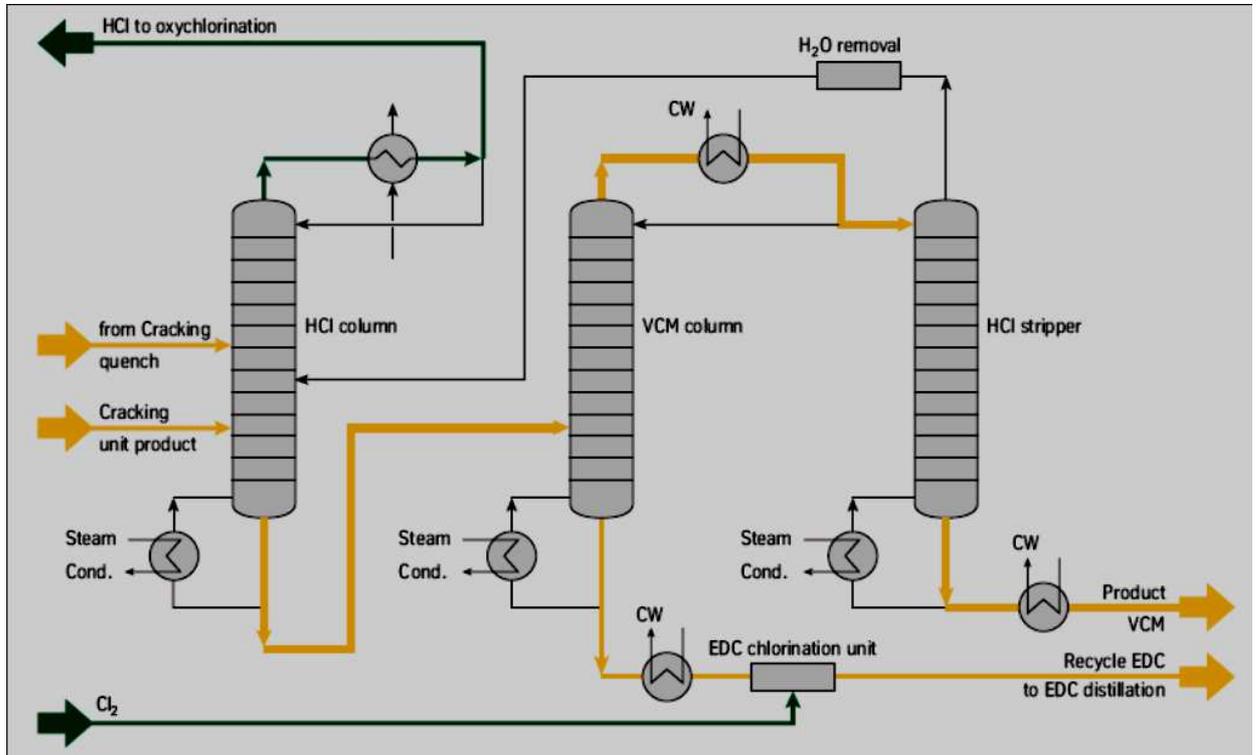


Figura 14. Sección de destilación del CVM. [17]

## 2.2. Proceso de Producción del Policloruro de Vinilo (PVC)

### 2.2.1. Esquemas del proceso de producción de resina de PVC

Los dos esquemas que se muestran a continuación (en las figuras 15 y 16) representan el proceso global que se produce en la planta de policloruro de vinilo. En primer lugar se describen las distintas operaciones que se suceden para obtener PVC granular a partir del cloruro de vinilo y se pueden observar los principales equipos en los cuales ocurren dichas operaciones. La segunda imagen hace referencia a las fases de este proceso, con las corrientes de entrada y salida que constituyen el balance de la planta y las distintas reacciones que se dan en ellas.

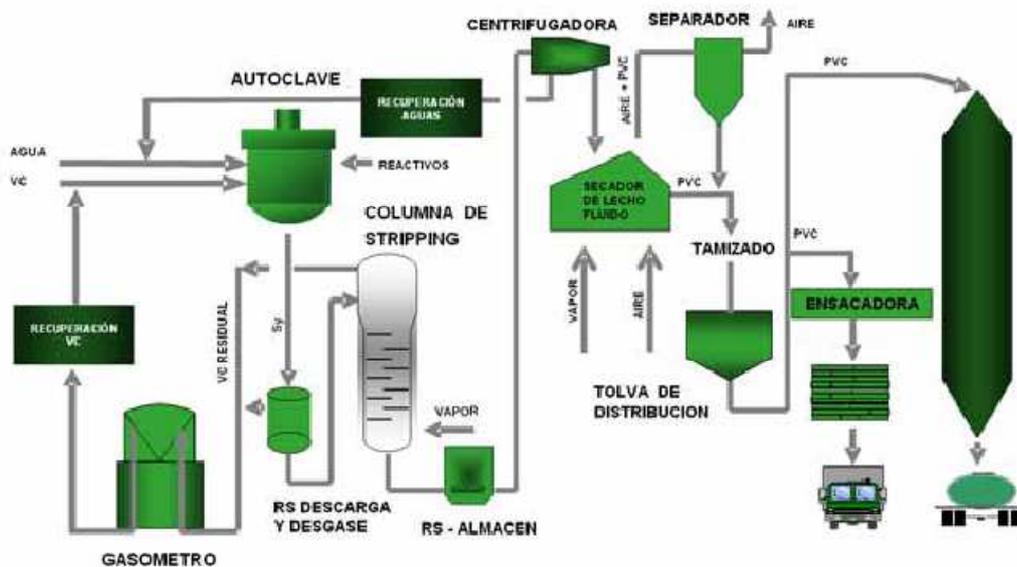
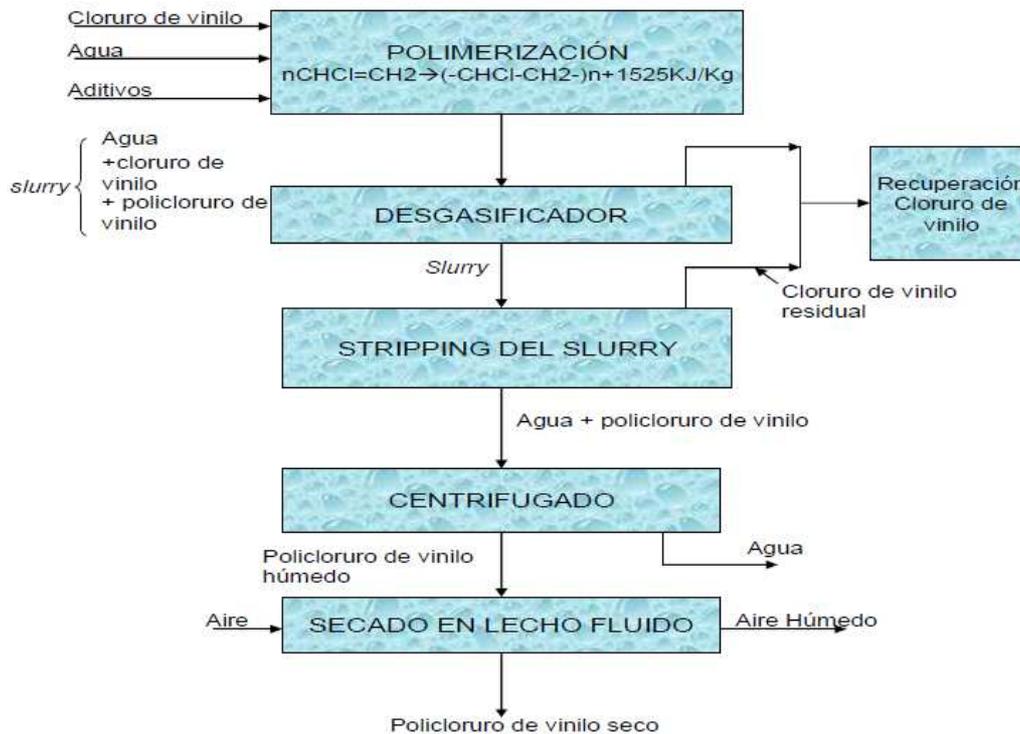


Figura 15. Proceso de Producción de PVC. [20]



**Figura 16. Esquema de fabricación de PVC en suspensión. [10]**

### 2.2.2. Materias primas

La resina de policloruro de vinilo se obtiene mediante la polimerización del cloruro de vinilo monómero. Una vez finalizado todo el procedimiento anterior para la producción de este monómero (llevado a cabo en la planta de producción de cloruro de vinilo), se pasa a la planta de producción de policloruro de vinilo. El CVM se alimenta al reactor de polimerización junto con agua y los activadores y aditivos necesarios, siendo por tanto sus principales materias primas las siguientes:

- Cloruro de vinilo.
- Agua desmineralizada.
- Iniciadores o activadores de la reacción de polimerización.
- Dispersantes, si el objetivo es producir resina de PVC en suspensión, o emulsionantes (aniónicos y no aniónicos) en el caso de la resina de emulsión.

El cloruro de vinilo monómero es, evidentemente, la materia prima por excelencia de este proceso. La eficacia en el uso de CVM depende entre otros factores de:

- La formación de grumos y costras en los reactores.
- La espuma que puede salir de los reactores durante el venteo y stripping.
- El funcionamiento de la instalación de recuperación.

El agua desmineralizada se alimenta al reactor en la etapa de polimerización (en ocasiones se emplea agua caliente) y es posteriormente eliminada por evaporación en la fase de secado. También se utiliza este agua en las operaciones de limpieza de aparatos y equipos.

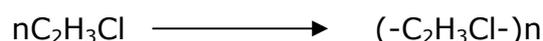
Para este proceso en suspensión el iniciador de la reacción es soluble en el monómero, es decir, en el cloruro de vinilo y suele tratarse de perésteres, percarbonatos o peróxidos. Otros aditivos importantes que se usan son: coloides protectores, agentes surfactantes solubles en agua, controladores de acidez, antiespumantes, etc.

El CVM es dispersado en el agua con la ayuda de dispersantes (que pueden ser acetato de polivinilo hidrolizado o derivados celulósicos) y agitación. [10]

### **2.2.3. Polimerización en suspensión**

El policloruro de vinilo se obtiene mediante la polimerización en cadena por apertura de dobles enlaces del cloruro de vinilo monómero: los monómeros, que cuentan en su estructura molecular con un doble enlace entre dos de sus átomos de carbono, se activan en presencia de pequeñas concentraciones de iniciadores, de manera que esos dobles enlaces se abren y los monómeros reaccionan rápidamente entre sí, asociándose unos con otros y formando cadenas de macromoléculas.

La polimerización del cloruro de vinilo es una reacción fuertemente exotérmica en la cual se desprende una elevada cantidad de calor (1525 kJ/kg) y que tiene la siguiente estructura:



Como se puede observar en la reacción anterior, el único producto que se forma en esta etapa es la resina de PVC en suspensión, cuyo tamaño medio de grano obtenido varía entre 50 y 200 micras.

El proceso de polimerización en suspensión del CVM se realiza en medio acuoso en un reactor discontinuo, agitado, de tipo autoclave y que dispone de un sistema de refrigeración con agua en serpentines para evacuar el calor de reacción. Se trata de un proceso semicontinuo en el cual la resina es producida por lotes (batch) y se introducen en el reactor el cloruro de vinilo, agua desmineralizada y los iniciadores y otros aditivos necesarios. El CVM es dispersado en el agua por medio de agentes dispersantes y agitación. Como el iniciador de la reacción es soluble en el monómero, la polimerización se realiza en cada gota de cloruro de vinilo y el producto obtenido es una suspensión de policloruro de vinilo.

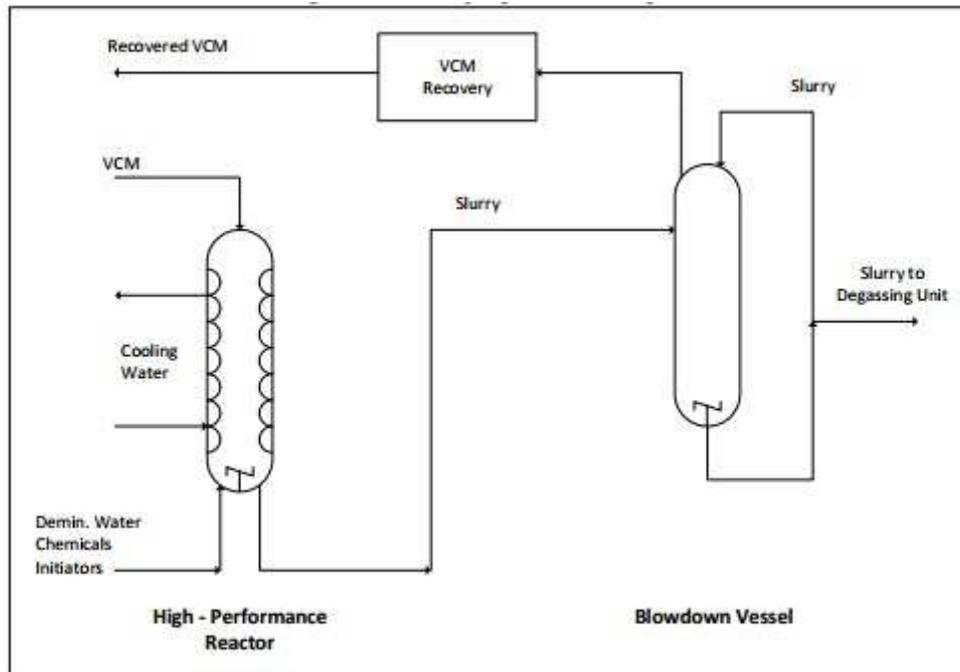
La reacción puede tener lugar en "*closed process*" (sin apertura del reactor tras cada polimerización) o en "*open process*", siendo el primero de los dos el más adecuado para producir resina de suspensión ó s-PVC, por lo que se va a emplear esta modalidad (el open process puede ser apropiado para la fabricación de resina de emulsión cuando se trata de aplicaciones especiales, ensayos de investigación,...).

Durante el proceso se producen incrustaciones en las paredes del reactor que podrían requerir su limpieza y por tanto la apertura del reactor tras cada polimerización. En la actualidad, gracias al desarrollo de los sistemas de lavado a reactor cerrado y de los aditivos anti-incrustantes, este problema ha sido minimizado, por lo que cada vez se emplea más el closed process.

También hay que tener en cuenta que en esta fase el sistema de vaciado y purga de vapor o gas de cloruro de vinilo debe estar equipado de forma que el reactor esté cerrado durante su realización, y por ello estas operaciones tienen lugar antes de proceder a la apertura del reactor.

Las condiciones de trabajo en esta etapa son una temperatura de 50 °C (el rango puede variar entre 35 y 70 °C) y una presión de entre 4 y 12 bar. El grado de conversión del CVM a policloruro de vinilo oscila entre el 75 y el 95%, siendo en este proyecto del 85%. [10]

La figura 17 adjunta recoge cómo es la operación de polimerización aproximadamente.



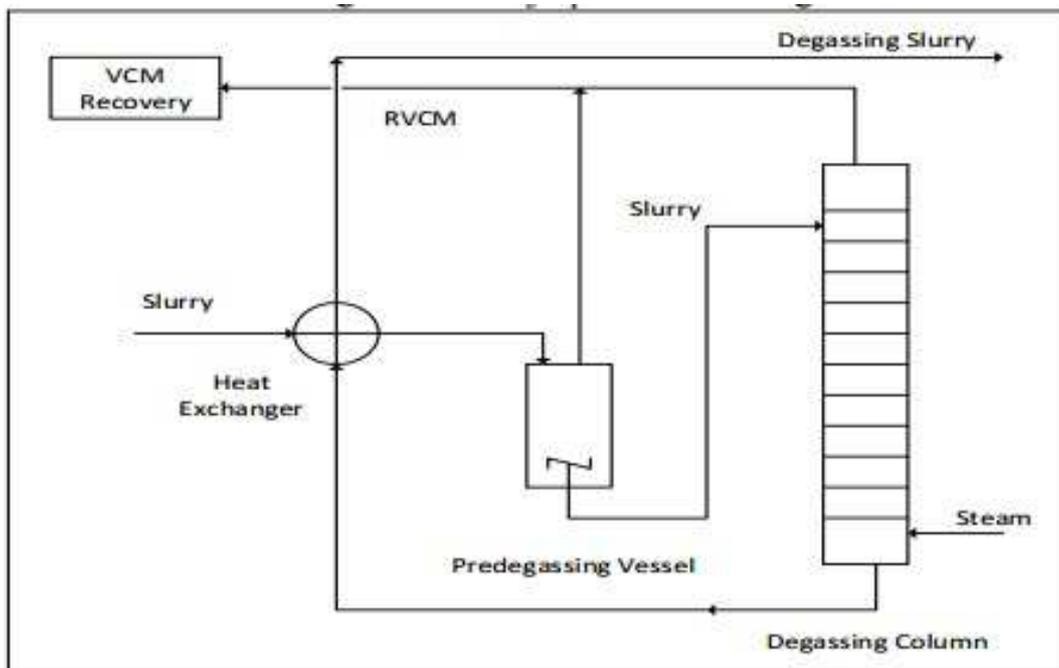
**Figura 17. Proceso de Polimerización en suspensión. [11]**

#### 2.2.4. Desgasado

Finalizada la polimerización viene la sección de desgasificación, en la cual el cloruro de vinilo monómero no transformado es desgasado hacia un gasómetro y/o enviado directamente hacia una unidad de recuperación de cloruro de vinilo para su posterior reutilización.

El desgasificador es un equipo que elimina, gracias al aumento de la temperatura del agua, los gases disueltos que pueda contener (en este proceso el gas de CVM no polimerizado) aprovechando la solubilidad inversa de los gases, según la cual éstos son menos solubles en agua a alta temperatura. Esta desgasificación se realiza térmicamente, aportando energía térmica (mediante el uso de vapor) al agua, por lo que a medida que la vamos calentando en el desgasificador se irán desprendiendo los gases disueltos de cloruro de vinilo. [24]

El proceso llevado a cabo en la sección de desgasificación se refleja en la figura 18.



**Figura 18. Sección de desgasado. [11]**

Del desgasificador salen por tanto dos corrientes: una corriente para separar el cloruro de vinilo que no se ha transformado (CVM residual), el cual se envía a la unidad de recuperación de dicha sustancia; mientras que la otra contiene una suspensión o slurry, que es una mezcla compuesta por el policloruro de vinilo que se ha formado en la polimerización, agua y el resto de CVM que no se haya extraído en la primera corriente.

### 2.2.5. Stripping

La siguiente fase en el proceso de producción de PVC es la de stripping: el cloruro de vinilo residual que aún queda en el slurry es separado de la resina de policloruro de vinilo mediante stripping con vapor (también puede hacerse a vacío) y enviado asimismo a la unidad de recuperación de CVM.

Esta operación tiene lugar en una columna de stripping (stripper externo) en continuo (aunque también podría realizarse en el propio reactor, en cuyo caso la capacidad de producción de la instalación disminuye, o en un depósito intermedio, pero estas opciones son menos habituales).

En el proceso el vapor empleado es condensado y se recupera el agua para la propia operación de lavado del stripping, o bien se mezcla con otras aguas del proceso (nuevo stripping) antes de su tratamiento final previo a su evacuación. Por el fondo del stripper sale una corriente con el slurry resultante, que es una combinación de policloruro de vinilo y agua y se almacena en un depósito intermedio.

Si el contenido en cloruro de vinilo del agua extraída es superior a 1 mg/L, ésta es tratada por stripping con vapor hasta alcanzar un contenido en CVM igual o inferior al citado valor.

Por otra parte, como el CVM tiene propiedades tóxicas, es importante que no se libere a la atmósfera ni permanezca en el producto, de ahí que los equipos posean ciertas características para evitar tales pérdidas y aseguren que el contenido en cloruro de vinilo residual en el agua del propio slurry sea menor que 20 mg/kg de resina de PVC en suspensión. Si no se alcanzaran estos valores sería necesario una prolongación del tratamiento de stripping o un nuevo stripper exterior. [10]

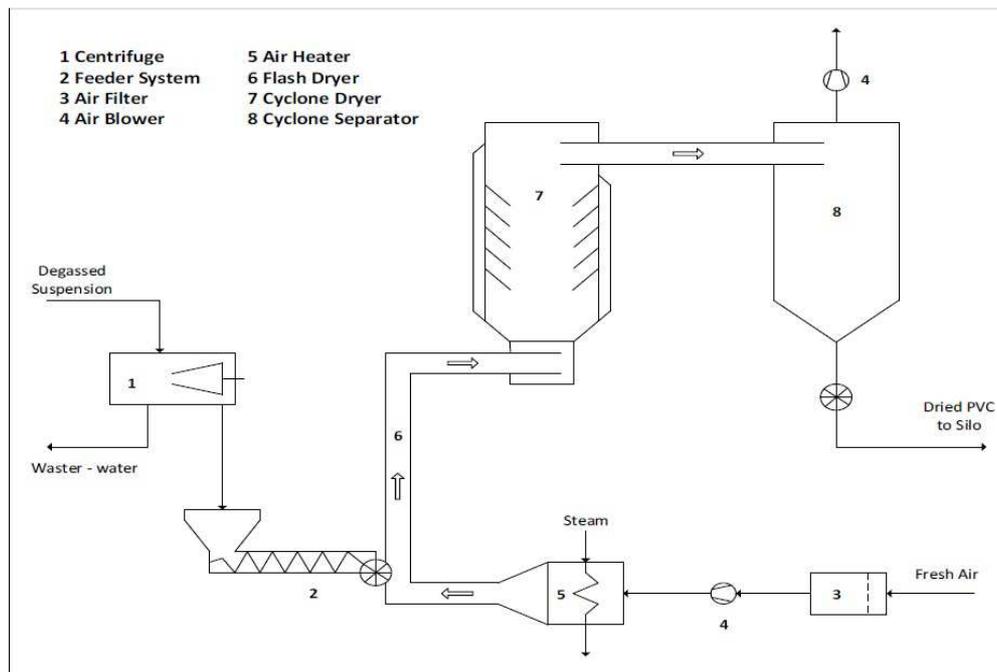
### **2.2.6. Centrifugado**

Antes de proceder al secado, la suspensión formada por agua y PVC que ha sido almacenada en el depósito intermedio procedente de la columna de stripping puede ser concentrada o deshidratada haciendo uso de una centrifugadora. En ella la resina de polímero se separa del agua y se produce una torta húmeda de PVC, con un contenido de humedad del 20 al 33% (la cual depende del grado de la resina). Este policloruro de vinilo húmedo pasa a la sección de secado, mientras que el agua retirada se recicla o se trata en la unidad de tratamiento de efluentes. [10]

### **2.2.7. Secado**

En esta etapa se pueden aplicar diversas técnicas de secado, todas basadas en la utilización de aire y calor. Para la producción de resina en suspensión se emplea una instalación de secado en lecho fluido (es lo más común), que usa grandes cantidades de aire (de 20.000 a 50.000 Nm<sup>3</sup>/h).

La operación de secado del policloruro de vinilo húmedo se lleva a cabo en un ciclón con aire caliente: por un lado se alimenta la torta húmeda de PVC procedente de la centrifugación y por el otro entra aire, que se precalienta previamente en un intercambiador con vapor. Ambos ingresan en la cámara de secado que tiene dicho ciclón secador en su parte inferior (como se puede observar en la figura 19).



**Figura 19. Diagrama de flujo del proceso de secado. [11]**

Del ciclón de secado pasa a un separador. El PVC sale ya seco (con una humedad de apenas un 0,2-0,3%) y su contenido en cloruro de vinilo debe ser inferior a 5 mg/kg de resina (y en las calidades para usos médicos y para alimentación menor de 1 mg/kg).

El aire sale del ciclón secador a una temperatura que varía entre 50 y 70°C (dependiendo del grado del producto) y el PVC posee la misma temperatura, siendo el tiempo de residencia de 10 a 20 minutos. [10]

### 2.2.8. Cribado y molienda

Una vez secada la resina, es tamizada y los granos de policloruro de vinilo son molidos, operación para la cual se emplea un tamiz.

El producto resultante pasa mediante transporte neumático a la unidad de envasado y es enviado a los silos almacén para su posterior embalaje y expedición. Una parte de la resina fabricada se embala en sacos y big-bag's, mientras que el resto se comercializa a granel.

No se producen emisiones significativas en esta área y aquéllas de polvo pueden ser minimizadas por medio de la utilización de filtros de mangas (aunque estos filtros se obturan fácilmente y por ello requieren revisiones periódicas, como figura en su manual de operación). [10]

### **2.2.9. Recuperación del cloruro de vinilo**

En la Planta de Policloruro de vinilo existe una unidad para la recuperación del cloruro de vinilo que no se transforma a resina de PVC (CVM residual). Esta unidad recibe los siguientes flujos de gases:

- Gases procedentes de los venteos del reactor de polimerización.
- El cloruro de vinilo no polimerizado que ha sido desgasado en el desgasificador.
- Gases que provienen de la columna de stripping del slurry (y del látex, si también se fabricara e-PVC).
- Gases procedentes de los desgasos del depósito de slurry anexo a la columna de stripping (de agua y policloruro de vinilo).
- Gases provenientes del stripping adicional de las aguas de proceso y residuales (debido a que todas las aguas residuales que contengan CVM deben sufrir un tratamiento de stripping antes de su vertido, como ya se explicó con anterioridad).

Con la finalidad de modular todas estas fluctuaciones de las diferentes corrientes gaseosas se utilizar un gasómetro (que aparece representado en el diagrama de flujo de la Planta).

En esta fase de recuperación de cloruro de vinilo tiene lugar la condensación del mismo para su posterior reutilización y la eficacia de este proceso de condensación está ligada al número de etapas empleadas y a las condiciones de temperatura y presión alcanzadas.

Los gases residuales de esta unidad pueden ser sometidos a un nuevo tratamiento por cualquiera de las modernas tecnologías de membrana que existen en la actualidad (selectivas al CVM, bien mantenidas y con unidades en serie para lograr una alta eficiencia en la reducción de emisiones de este contaminante): absorción, tamizado molecular, oxidación a alta temperatura, oxidación catalítica, adsorción o distintas combinaciones entre ellas. [10]

### 3. MEMORIA DE CÁLCULO

En este capítulo del proyecto se va a desarrollar el balance de materia completo del proceso de producción de resina de policloruro de vinilo, incluyendo todos los flujos de entradas y salidas que tienen lugar tanto en la primera planta de fabricación del cloruro de vinilo monómero (CVM) como en la segunda planta de obtención del propio policloruro de vinilo (PVC), así como los cálculos efectuados para alcanzar dichas cantidades de producción.

Además, en este apartado se va a abordar también el diseño de los principales equipos de operación que constituyen cada una de las dos unidades de fabricación de CVM y PVC, distribuidos en las diferentes etapas del proceso global. Para ello, se van a realizar una serie de cálculos, estimaciones e hipótesis que se consideren oportunas.

La planta posee una capacidad de producción de PVC de 55.000 toneladas al año. Debido a que ya existía un complejo industrial formado por las plantas de cloro-sosa y de 1,2-dicloroetano (como se explicó en el capítulo 1 de introducción ) y que esta última disponía de una capacidad instalada de producción de 100.000 toneladas de DCE al año, al ampliar la instalación para acometer el proyecto de producción de cloruro de vinilo en primer lugar y de policloruro de vinilo en última instancia, se ha partido de este valor y se ha llevado a cabo el balance de materia correspondiente hasta alcanzar la cantidad final de PVC de 55.000 t/año. El procedimiento seguido para realizar dicho balance es el que se detalla a continuación.

El dicloroetano que se emplea para fabricar cloruro de vinilo monómero se obtiene principalmente de dos fuentes: el proceso de cloración directa y la operación de oxiclación (además de un pequeño porcentaje que proviene de la recirculación de DCE procedente de la unidad de depuración del CVM y que se combina con esta sustancia originada por ambos métodos). El primero de ellos aporta el 50% del total del dicloroetano producido, mientras que cerca del 50% restante es debido al segundo proceso.

- Cloración directa: 50% de 100.000 t DCE/año =>

$$\Rightarrow 100.000 \frac{\text{tDCE}}{\text{año}} \cdot \frac{50 \text{ t DCE por cloración}}{100 \text{ t DCE}} = 50.000 \frac{\text{tDCE}}{\text{año}} \text{ por cloración directa}$$

- Oxidación: 50% de 100000 t DCE/año =>

$$\Rightarrow 100.000 \frac{\text{tDCE}}{\text{año}} \cdot \frac{50 \text{ t DCE por oxidación}}{100 \text{ t DCE}} = 50.000 \frac{\text{tDCE}}{\text{año}} \text{ por oxidación}$$

### 3.1. Balances de Materia en la Planta de CVM

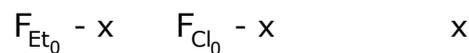
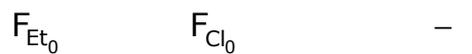
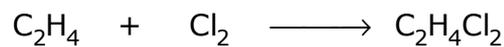
#### 3.1.1. Cloración directa

Se conoce la selectividad de formación del dicloroetano, que es del 99% y la conversión del cloro que es del 100%. [10]

El balance de materia en la etapa de cloración directa es el que se describe a continuación:



La reacción principal que tiene lugar en esta unidad es:

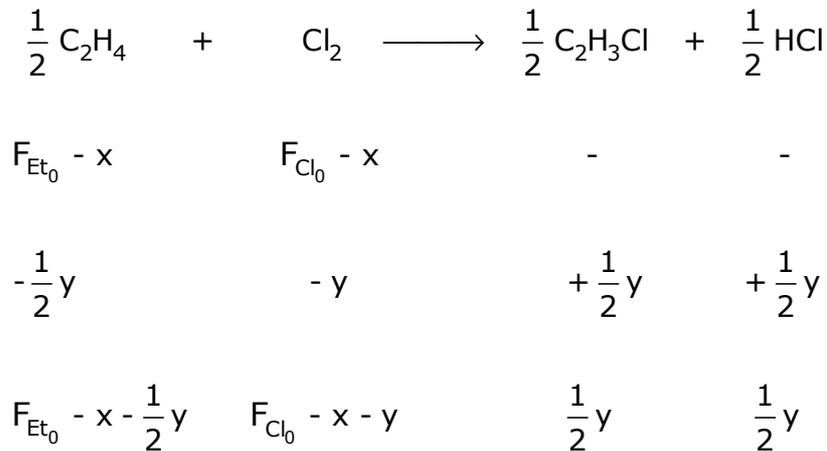


Donde Et hace referencia al etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), Cl al cloro ( $\text{Cl}_2$ ) y  $F_{\text{Et}_0}$  y  $F_{\text{Cl}_0}$  son los flujos molares de alimentación de ambas especies respectivamente, en unidades de kmol/año.

$x$  son los kmoles/año que reaccionan de cloro (que es el reactivo limitante) y de las demás especies, teniendo en cuenta la proporción estequiométrica de cada uno respecto del  $\text{Cl}_2$ .

Por otro lado, la reacción secundaria que también ocurre en esta etapa es:

$C_2H_4 + 2 Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl_3 + HCl$ , que expresada respecto al cloro (por ser el reactivo limitante como se ha mencionado), quedaría de la siguiente forma:



En este caso,  $y$  se refiere a los kmoles/año de cloro que se convierten en la segunda reacción (que no son los mismos que los que se convertían en la reacción primaria).

La última fila del balance de materia indica los flujos molares finales (los kmoles/año que quedan de cada especie de reactivo una vez que han reaccionado sus respectivas fracciones en proporción estequiométrica y los kmoles/año de los productos originados).

El siguiente paso es determinar todos los caudales molares y másicos que componen el balance de esta unidad, para lo cual se van a emplear las ecuaciones de la conversión por paso de cloro y de la selectividad de formación de dicloroetano:

$$\text{Conversión por paso de } Cl_2 = \frac{\text{Lo que reacciona de } Cl_2 \text{ en total}}{Cl_2 \text{ que entra al reactor}} \Rightarrow x_{Cl_2} = \frac{x+y}{F_{Cl_0}} \quad (3.1.1.a)$$

$$\text{Selectividad de formación de DCE} = \frac{\text{Lo que reacciona de } Cl_2 \text{ en la reacción principal}}{\text{Lo que reacciona de } Cl_2 \text{ en total}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S_{DCE} = \frac{x}{x+y} \quad (3.1.1.b)$$

Además, teniendo en cuenta que  $F_{DCE} = x$

y que se producen 50000 t DCE/ año por cloración directa:

$$50000 \frac{\text{t DCE}}{\text{año}} \cdot \frac{1000 \text{ kg DCE}}{1 \text{ t DCE}} \cdot \frac{1 \text{ kmol DCE}}{99 \text{ kg DCE}} = 505.050,5 \frac{\text{kmol DCE}}{\text{año}} = F_{DCE}$$

$$505.050,5 = x$$

Una vez obtenida x, se sustituye en la ecuación (3.1.1.b) de la selectividad:

$$0,99 = \frac{505.050,5}{505.050,5 + y} \text{ y se despeja la } y: y = 5101,5.$$

Por último, se sustituyen x e y en la expresión (3.1.1.a) para obtener  $F_{Cl_0}$ :

$$1 = \frac{505.050,5 + 5101,5}{F_{Cl_0}} \Rightarrow F_{Cl_0} = 510.152 \frac{\text{kmol } Cl_2}{\text{año}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 510.152 \frac{\text{kmol } Cl_2}{\text{año}} \cdot \frac{71 \text{ kg } Cl_2}{1 \text{ kmol } Cl_2} = 36,2 \cdot 10^6 \frac{\text{kg } Cl_2}{\text{año}} = 36221 \frac{\text{t } Cl_2}{\text{año}} = m_{Cl_0}$$

A continuación se determinan los caudales molares y másicos para todas las demás sustancias que intervienen:

$$510.152 \frac{\text{kmol } Cl_2}{\text{año}} \cdot \frac{1 \text{ kmol Et}}{1 \text{ kmol } Cl_2} = 510.152 \frac{\text{kmol Et}}{\text{año}} \cdot \frac{28 \text{ kg Et}}{1 \text{ kmol Et}} = 14,3 \cdot 10^6 \frac{\text{kg Et}}{\text{año}} =$$

$$= 14284,3 \frac{\text{t Et}}{\text{año}} = m_{Et_0}$$

La reacción tiene lugar con un exceso del 3% p/p de etileno (es decir se usa un 103% de etileno):

$$14284,3 \frac{\text{t Et}}{\text{año}} \cdot 1,03 = 14712,8 \frac{\text{t Et}}{\text{año}} = m_{Et_0}$$

Los subproductos que se forman en dicha unidad son 1,1,2-tricloroetano ( $C_2H_3Cl_3$ ) y ácido clorhídrico (HCl), cuyos caudales molares se obtienen del balance de materia de la reacción secundaria:

$$F_{Tri} = \frac{1}{2} y = \frac{1}{2} \cdot 5101,5 \Rightarrow F_{Tri} = 2550,8 \frac{\text{kmol Tricloroetano}}{\text{año}}$$

$$PM_{\text{Tri}} = 133,5$$

$$m_{\text{Tri}} = 340,5 \frac{\text{t Tricloroetano}}{\text{año}}$$

$$F_{\text{HCl}} = \frac{1}{2} y = 2550,8 \frac{\text{kmol HCl}}{\text{año}} \cdot \frac{36,5 \text{ kg HCl}}{1 \text{ kmol HCl}} = 93102,7 \frac{\text{kg HCl}}{\text{año}} = 93,1 \frac{\text{t HCl}}{\text{año}}$$

| ENTRADAS    |                          | SALIDAS               |                          |
|-------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Componentes | Caudales másicos (t/año) | Componentes           | Caudales másicos (t/año) |
| Cloro       | 36220,8                  | DCE                   | 50000                    |
| Etileno     | 14712,8                  | Tricloroetano         | 340,5                    |
|             |                          | HCl                   | 93,1                     |
|             |                          | Etileno no convertido | 500                      |
| TOTAL       | 50933,6                  | TOTAL                 | 50933,6                  |

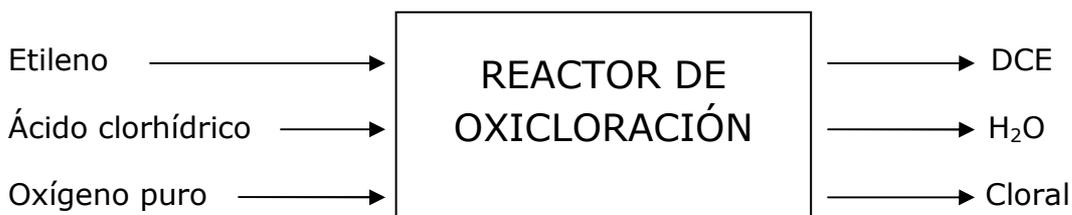
**Tabla 2. Entradas y salidas de la unidad de cloración**

Fuente: Elaboración propia

### 3.1.2. Oxidación

Se tienen como datos la selectividad de formación del dicloroetano (96%) y la conversión de cloruro de hidrógeno (99%). [16]

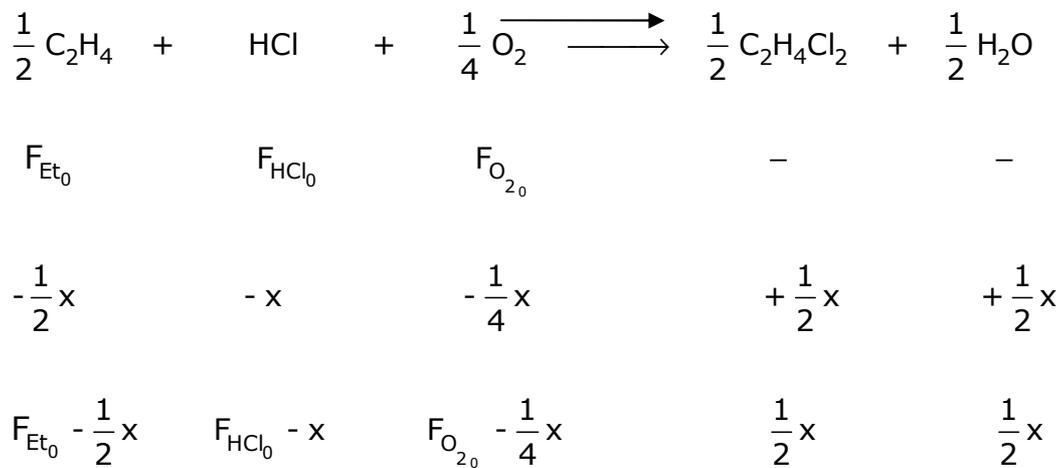
El balance de materia en la unidad de oxidación sería el siguiente:



El ácido clorhídrico que se alimenta al reactor de oxiclорación se produce en la etapa posterior de pirólisis o cracking del dicloroetano y se recircula completamente a esta unidad, debido a que el proceso de obtención de PVC es un proceso equilibrado en el cual se reutiliza la totalidad de los productos. Por tanto, el caudal de HCl que entra en este reactor es exactamente el mismo que el caudal de esta sustancia que se forma en el craqueo.

La reacción principal es:

$C_2H_4 + 2 HCl + 1/2 O_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O$ , que expresada respecto al ácido clorhídrico, HCl (dado que se trata del reactivo limitante), quedaría de esta forma:

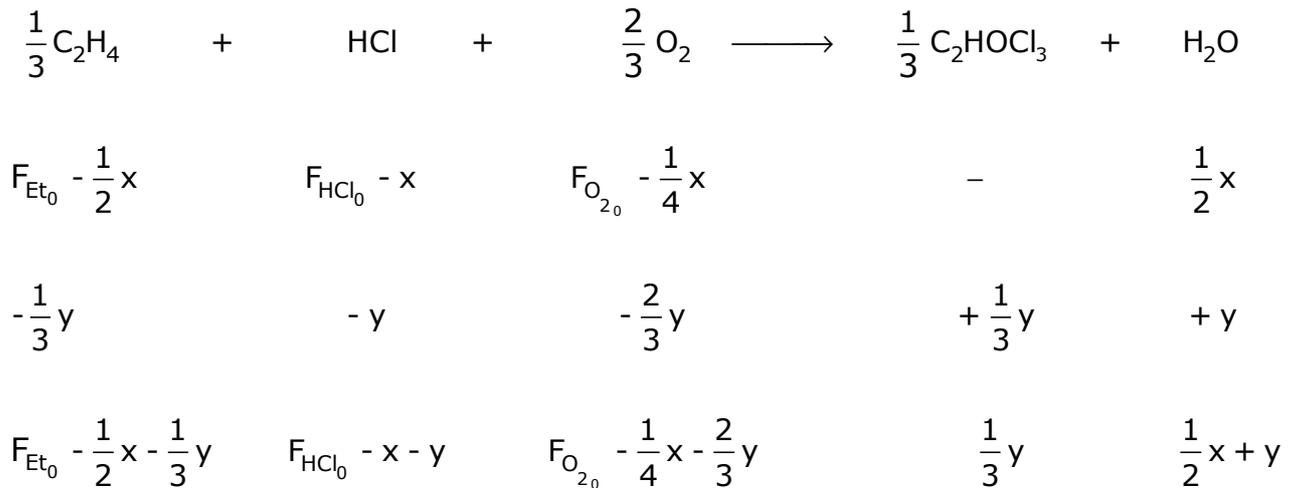


Donde Et hace referencia al etileno ( $C_2H_4$ ) y  $F_{i_0}$  son los flujos molares de alimentación de cada especie  $i$  que entran al reactor, en unidades de kmol/año.

A su vez,  $x$  son los kmoles/año que reaccionan de ácido y de las demás especies, teniendo en cuenta la proporción estequiométrica de cada uno respecto del HCl.

Por otra parte, la reacción secundaria es:

$C_2H_4 + 3 HCl + 2 O_2 \longrightarrow C_2HOCl_3 + 3 H_2O$ , que referida de nuevo al HCl sería:



En este caso aparece y, que se refiere a los kmoles/año de HCl que se convierten en la segunda reacción (cantidad distinta a los que se convertían en la reacción primaria).

Es preciso determinar los valores de las incógnitas x e y para poder resolver el balance de materia completo de esta etapa. Por esta razón, se utilizan las ecuaciones de conversión por paso de HCl y la de selectividad de formación de dicloroetano:

$$\text{Conversión por paso de HCl} = \frac{\text{Lo que reacciona de HCl en total}}{\text{HCl que entra al reactor}} \Rightarrow x_{\text{HCl}} = \frac{x+y}{F_{\text{HCl}_0}} \quad (3.1.2.a)$$

$$\text{Selectividad de formación del DCE} = \frac{\text{Lo que reacciona de HCl en la reacción principal}}{\text{Lo que reacciona de HCl en total}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S_{\text{DCE}} = \frac{x}{x+y} \quad (3.1.2.b)$$

$$\text{Se sabe además que } F_{\text{DCE}} = \frac{1}{2}x \quad (3.1.2.c)$$

Como se ha indicado anteriormente, se producen 50000 toneladas de dicloroetano al año por la vía de oxicloraación:

$$\left. \begin{array}{l}
 50000 \frac{\text{t DCE}}{\text{año}} \cdot \frac{1000 \text{ kg DCE}}{1 \text{ t DCE}} \cdot \frac{1 \text{ kmol DCE}}{99 \text{ kg DCE}} = 505.050,5 \frac{\text{kmol DCE}}{\text{año}} = F_{\text{DCE}} \\
 505.050,5 = \frac{1}{2}x \Rightarrow x = 1,01 \cdot 10^6.
 \end{array} \right\}$$

Sustituyendo el valor de x en la ecuación (3.1.2.b) y despejando y queda:

$$0,96 = \frac{1,01 \cdot 10^6}{1,01 \cdot 10^6 + y} \Rightarrow y = 42083,3$$

Y ya por último se obtiene  $F_{\text{HCl}_0}$  de la expresión (3.1.2.a):

$$0,99 = \frac{1,01 \cdot 10^6 + 42083,3}{F_{\text{HCl}_0}} \Rightarrow F_{\text{HCl}_0} = 1,06 \cdot 10^6 \frac{\text{kmol HCl}}{\text{año}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 1,06 \cdot 10^6 \frac{\text{kmol HCl}}{\text{año}} \cdot \frac{35 \text{ kg HCl}}{1 \text{ kmol HCl}} = 38800 \frac{\text{t HCl}}{\text{año}} = m_{\text{HCl}_0}$$

El paso siguiente es determinar todos los demás caudales molares y másicos:

$$1,06 \cdot 10^6 \cdot \frac{\text{kmol HCl}}{\text{año}} \cdot \frac{\frac{1}{2} \text{ kmol Et}}{1 \text{ kmol HCl}} = 531.500 \frac{\text{kmol Et}}{\text{año}} \cdot \frac{28 \text{ kg Et}}{1 \text{ kmol Et}} =$$

$$= 14822 \frac{\text{t Et}}{\text{año}} = m_{\text{Et}_0}$$

Como se opera con un exceso de etileno del 10% (m):

$$14822 \frac{\text{t Et}}{\text{año}} \cdot 1,1 = 16370,2 \frac{\text{t Et}}{\text{año}} = m_{\text{Et}_0}$$

$$1,06 \cdot 10^6 \cdot \frac{\text{kmol HCl}}{\text{año}} \cdot \frac{\frac{1}{4} \text{ kmol O}_2}{1 \text{ kmol HCl}} = 265.750 \frac{\text{kmol O}_2}{\text{año}} \cdot \frac{32 \text{ kg O}_2}{1 \text{ kmol O}_2} =$$

$$= 8504 \frac{\text{t O}_2}{\text{año}} = m_{\text{O}_2_0}$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} x + y = \frac{1}{2} \cdot 1,01 \cdot 10^6 + 42083,3 = 547.083,3 \frac{\text{kmol H}_2\text{O}}{\text{año}} \cdot \frac{18 \text{ kg H}_2\text{O}}{1 \text{ kmol H}_2\text{O}} =$$

$$= 9847,5 \frac{\text{t H}_2\text{O}}{\text{año}}$$

$$F_{\text{Cloral}} = \frac{1}{3} y = \frac{1}{3} \cdot 42083,3 = 14027,8 \frac{\text{kmol Cloral}}{\text{año}} \left. \vphantom{F_{\text{Cloral}}} \right\} \longrightarrow$$

El  $\text{PM}_{\text{Cloral}}$  es =  $147,5 \frac{\text{kg Cloral}}{1 \text{ kmol Cloral}}$

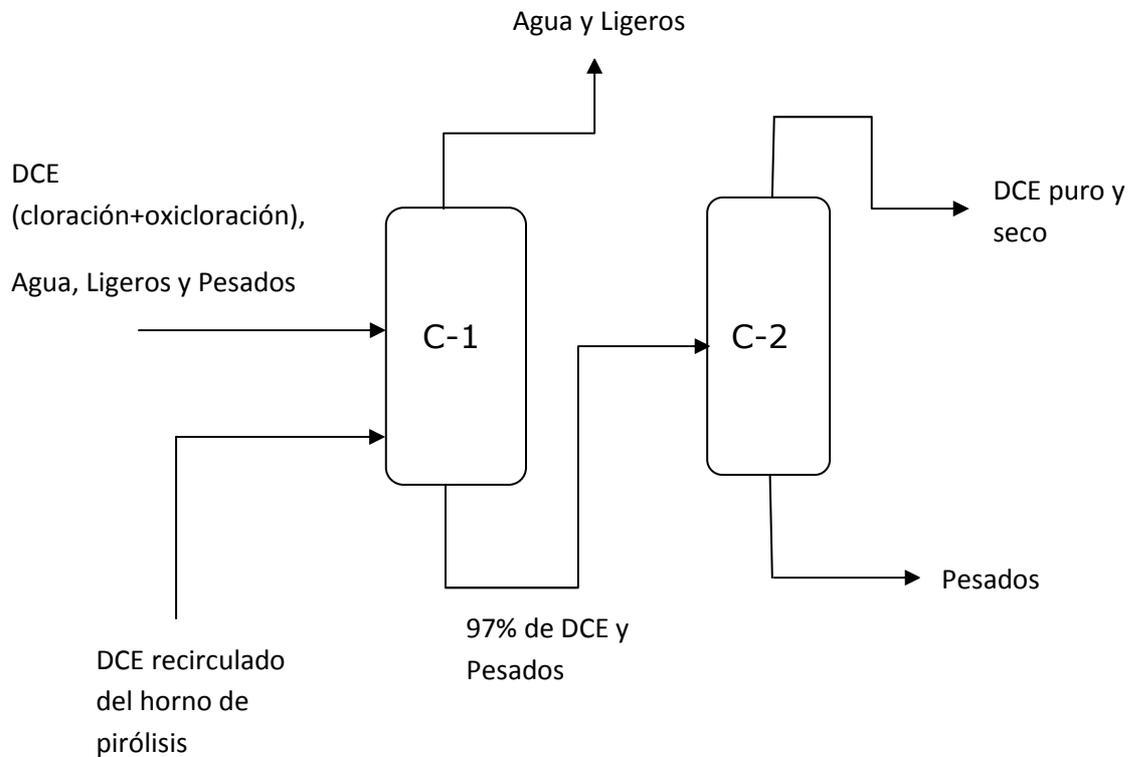
$$\longrightarrow 14027,8 \frac{\text{kmol Cloral}}{\text{año}} \cdot 147,5 \frac{\text{kg Cloral}}{1 \text{ kmol Cloral}} = 2069 \frac{\text{t Cloral}}{\text{año}} = m_{\text{Cloral}}$$

| ENTRADAS       |                          | SALIDAS                      |                          |
|----------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------|
| Componentes    | Caudales másicos (t/año) | Componentes                  | Caudales másicos (t/año) |
| Etileno        | 16370,2                  | DCE                          | 50000                    |
| HCl            | 38800                    | Cloral                       | 2069                     |
| O <sub>2</sub> | 8504                     | H <sub>2</sub> O             | 9847,5                   |
|                |                          | Etileno no convertido        | 1837,4                   |
|                |                          | HCl no convertido            | 398,5                    |
|                |                          | O <sub>2</sub> no convertido |                          |
| TOTAL          | 63674                    | TOTAL                        | 63674                    |

**Tabla 3. Entradas y salidas del reactor de oxiclорación**

Fuente: Elaboración propia

### 3.1.3. Depuración de DCE



**Figura 20. Esquema unidad de depuración de DCE.**

Fuente: Elaboración propia.

El tren de destilación empleado en esta unidad de la planta para llevar a cabo la purificación del dicloroetano se alimenta:

- En primer lugar por una mezcla constituida por el DCE, formado tanto en el proceso de cloración directa como en el de oxiclación, además de agua y otras sustancias calificadas como ligeros y pesados en función de su temperatura de ebullición. Entre los primeros se hallan el cloroformo, cloruro de etilo y tetracloruro de carbono, mientras que dentro de los pesados destacan el 1,1,2-tricloroetano y los compuestos C4.

- Por otro lado, con la corriente de dicloroetano no transformado a cloruro de vinilo que se recircula desde el horno reactor de craqueo de la fase posterior.

Los caudales máxicos correspondientes a la primera corriente de alimentación mencionada son los que se indican a continuación:

$m_{\text{DCE}} = 100000 \text{ t/año}$  (50000 obtenidos mediante cloración + 50000 producidos por oxiclación).

$m_{\text{H}_2\text{O}} = 9847,5 \text{ t / año}$

$m_{\text{Tricloroetano}} = 340,5 \text{ t / año}$

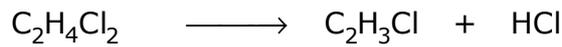
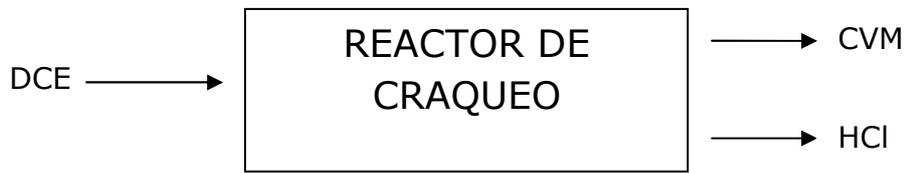
Mientras que la cantidad de dicloroetano que entra en el sistema procedente de la unidad de pirólisis es  $m_{\text{DCErecirc}} = 70191 \text{ t/año}$ .

En la primera columna de destilación se extraen por cabeza los 9847,5 t/año de agua y todos los ligeros que llevaba la mezcla inicial; y por el fondo de la torre se separan el 97% de todo el DCE que entró (97% de 170191, es decir unas 165085 t/año), que tiene una pureza del 99,5%, más todos los pesados, que en este caso serían las 340,53 t/año de 1,1,2-tricloroetano.

Este fondo se introduce en la segunda columna de destilación, de la cual sale por la parte superior todo el dicloroetano puro y seco (o sea 164260 t/año) y por la parte inferior el pequeño porcentaje de impurezas que llevaba el DCE y todo el tricloroetano (340,53 t/año).

El DCE puro y seco está ya preparado para pasar a la siguiente etapa de cracking.

### 3.1.4. Pirólisis o Craqueo



|                        |     |     |
|------------------------|-----|-----|
| $F_{\text{DCE}_0}$     | -   | -   |
| -x                     | + x | + x |
| $F_{\text{DCE}_0} - x$ | x   | x   |

$F_{\text{DCE}_0}$  es el caudal molar de dicloroetano que se alimenta al reactor de craqueo (kmol/año) y x son los kmoles/año que reaccionan del mismo.

Usando la ecuación de la conversión por paso de DCE y sabiendo que ésta es del 60%:

$$x_{\text{DCE}} = \frac{x}{F_{\text{DCE}_0}} \tag{3.1.4.a}$$

Como x es la cantidad molar de ácido clorhídrico que se forma =>

$$\Rightarrow F_{\text{HCl}} = x \tag{3.1.4.b}$$

Y, como el proceso de producción es equilibrado, el HCl que se crea en esta unidad se recircula íntegramente a la etapa de oxiclорación. Por tanto, el caudal de HCl que sale del reactor de pirólisis es exactamente el mismo que el que se alimentó al reactor de oxiclорación, es decir  $38880 \frac{\text{t HCl}}{\text{año}}$ . El caudal

molar equivalente a éste es de  $1,06 \cdot 10^6 \frac{\text{kmol HCl}}{\text{año}} = F_{\text{HCl}}$

Sustituyendo en la ecuación (3.1.4.b) anterior:

$$x = 1,06 \cdot 10^6 \frac{\text{kmol}}{\text{año}}$$

El caudal de CVM que se forma tras la reacción de craqueo también es  $x \Rightarrow$

$$\Rightarrow \left. \begin{array}{l} F_{\text{CVM}} = 1,06 \cdot 10^6 \frac{\text{kmol CVM}}{\text{año}} \\ PM_{\text{CVM}} = 62,5 \end{array} \right\} m_{\text{CVM}} = 66437,5 \frac{\text{t CVM}}{\text{año}}$$

Sustituyendo a continuación  $x$  en la ecuación (3.1.1.a) y despejando  $F_{\text{DCE}}$  se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} 0,6 = \frac{1,06 \cdot 10^6}{F_{\text{DCE}_0}} \Rightarrow F_{\text{DCE}_0} = 1,77 \cdot 10^6 \frac{\text{kmol DCE}}{\text{año}} \\ PM_{\text{DCE}} = 99 \end{array} \right\} m_{\text{DCE}_0} = 175.395 \frac{\text{t DCE}}{\text{año}}$$

El caudal de dicloroetano que no se convierte a cloruro de vinilo es la diferencia entre la alimentación de DCE y lo que reacciona del mismo:

$$F_{\text{DCE}_0} - x = 1,77 \cdot 10^6 - 1,06 \cdot 10^6 = 709.000 \frac{\text{kmol DCE no transformado}}{\text{año}} =$$

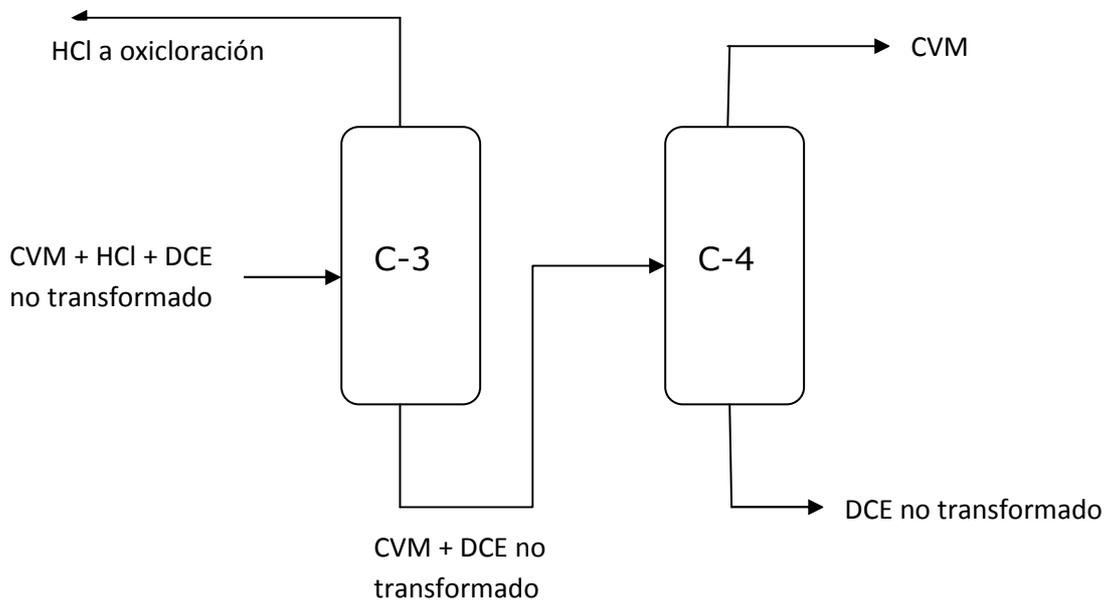
$$= 70191 \frac{\text{t DCE no transformado}}{\text{año}} = m_{\text{DCE}}$$

| ENTRADAS    |                          | SALIDAS             |                          |
|-------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| Componentes | Caudales másicos (t/año) | Componentes         | Caudales másicos (t/año) |
| DCE         | 175.395                  | CVM                 | 66437,5                  |
|             |                          | HCl                 | 38800                    |
|             |                          | DCE no transformado | 70191                    |
| TOTAL       | 175.395                  | TOTAL               | 175.395                  |

**Tabla 4. Entradas y salidas de la unidad de pirólisis.**

Fuente: Elaboración propia.

### 3.1.5. Depuración de CVM



**Figura 21. Esquema unidad de depuración de cloruro de vinilo.**

Fuente: Elaboración propia.

En el reactor de craqueo o pirólisis de la fase anterior el dicloroetano puro reaccionaba para dar cloruro de vinilo monómero y ácido clorhídrico. Por tanto, la corriente que se alimenta a la primera columna de destilación de esta unidad está formada por los propios CVM y HCl, más el DCE no convertido.

Los caudales máxicos de estos tres compuestos son respectivamente:

$$m_{\text{CVM}} = 66437,5 \text{ t/año};$$

$$m_{\text{HCl}} = 38800 \text{ t/año}$$

$$m_{\text{DCE no transformado}} = 70191 \text{ t/año}$$

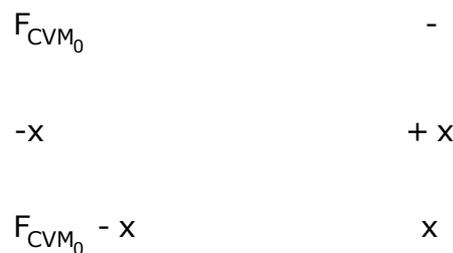
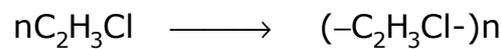
En la primera torre se separa por la parte superior todo el HCl (las 38800 t/año), que se recirculan a la entrada del reactor de oxiclорación; y por el fondo salen la totalidad del cloruro de vinilo y del dicloroetano no transformado, en una corriente que constituye la alimentación de la segunda columna de destilación. Por la cabeza de la misma se extrae el CVM, que será la materia prima a emplear en la planta de PVC posterior para producir policloruro de vinilo; mientras que por la parte inferior de esta segunda torre se separa el DCE no convertido a CVM y se reaprovecha haciéndolo recircular hasta la unidad de purificación de esta sustancia (como se comentó con anterioridad en dicha etapa de depuración).

## 3.2. Balances de Materia en la Planta de PVC

### 3.2.1. Polimerización en suspensión



La reacción que tiene lugar en esta etapa del proceso es la siguiente:



Siendo  $F_{\text{CVM}_0}$  el flujo molar inicial de cloruro de vinilo monómero que se alimenta al reactor de polimerización, procedente de la planta anterior de producción del mismo; y  $x$  es la cantidad de kmol/año de CVM que reaccionan.

Sabiendo que un 85% del cloruro de vinilo que entra se convierte a policloruro de vinilo

$$x_{\text{CVM}} = \frac{x}{F_{\text{CVM}_0}} \Rightarrow 0,85 = \frac{x}{1,06 \cdot 10^6} \Rightarrow x = 903.550 \frac{\text{kmol}}{\text{año}}$$

$$\left. \begin{array}{l} F_{\text{PVC}} = x \Rightarrow F_{\text{PVC}} = 903.550 \frac{\text{kmol PVC}}{\text{año}} \\ PM_{\text{PVC}} = 62,5 \end{array} \right\} m_{\text{PVC}} = 56472 \frac{\text{t PVC}}{\text{año}}$$

El caudal de cloruro de vinilo monómero no polimerizado es  $F_{CVM}$ :

$$F_{CVM} = F_{CVM0} - x = 1,06 \cdot 10^6 - 903.550 = 159.450 \frac{\text{kmol CVM no polimerizado}}{\text{año}} = 9965,6 \frac{\text{t CVM no polimerizado}}{\text{año}} = m_{CVM}$$

Por otra parte, se sabe que se introducen  $130 \text{ m}^3$  de agua para producir 1 tonelada de CVM:

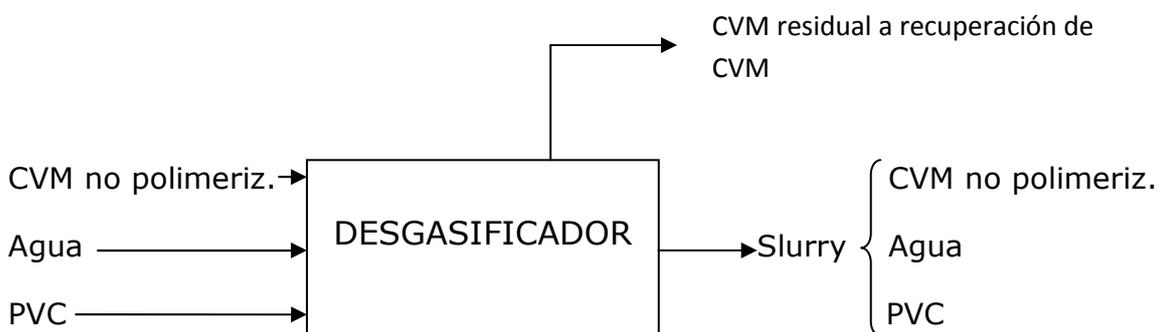
$$130 \frac{\text{m}^3 \text{ agua}}{1 \text{ t CVM}} \cdot \frac{66.437,5 \text{ t CVM}}{\text{año}} = 8,64 \cdot 10^6 \frac{\text{m}^3 \text{ agua}}{\text{año}} = 8,64 \cdot 10^6 \frac{\text{t agua}}{\text{año}}$$

| ENTRADAS    |                          | SALIDAS             |                          |
|-------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| Componentes | Caudales másicos (t/año) | Componentes         | Caudales másicos (t/año) |
| CVM         | 66437,5                  | PVC                 | 56472                    |
| Agua        | $8,64 \cdot 10^6$        | CVM no polimerizado | 9965,6                   |
|             |                          | Agua                | $8,64 \cdot 10^6$        |
| TOTAL       | $8,7 \cdot 10^6$         | TOTAL               | $8,7 \cdot 10^6$         |

**Tabla 5. Entradas y salidas de la unidad de polimerización.**

Fuente: Elaboración propia

### 3.2.2. Desgasado



El caudal de PVC que entra al desgasificador es todo el que se formó en el reactor de polimerización de la unidad anterior, es decir las 56.472 toneladas al año y lo mismo sucede con el agua proveniente de dicha fase.

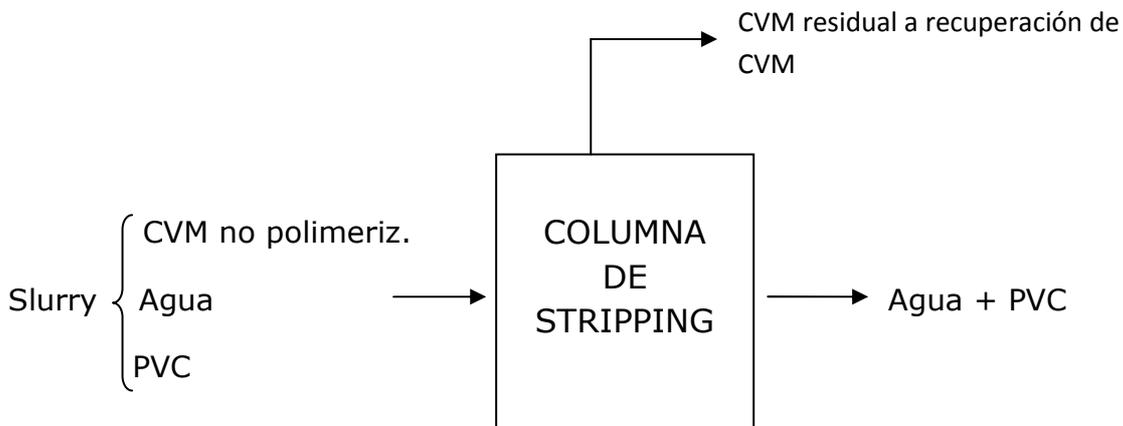
Del cloruro de vinilo no transformado que sale del reactor, aproximadamente la mitad se separa en este equipo y se envía a la unidad de recuperación de CVM, previo paso por un gasómetro.

La corriente de salida del desgasificador consiste en un slurry o suspensión, formada por agua, policloruro de vinilo (que sale completamente) y el 50% del cloruro restante que no ha sido extraído.

Por tanto, la cantidad de CVM que sale de esta fase y pasa a la columna de stripping es:

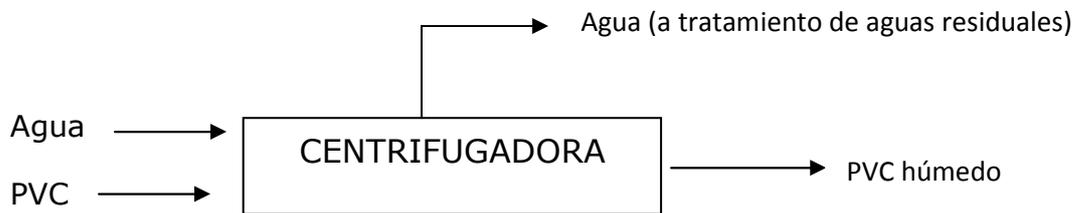
$$F_{CVM_{Desg}} = 50\% \text{ de } 9965,6 \frac{\text{t CVM no polimerizado}}{\text{año}} = 4982,8 \frac{\text{t CVM no polimerizado}}{\text{año}} = F_{CVM_{residual}}, \text{ que va a la unidad de recuperación de CVM.}$$

### 3.2.3. Stripping



La alimentación al stripping es el slurry que procede de la etapa anterior de desgasado y, tras pasar por esta columna, se separa el cloruro de vinilo residual (no polimerizado) que quedaba aún en la suspensión resultante de la fase de desgasado y sale únicamente una corriente que consta de agua y policloruro de vinilo. Los caudales másicos de PVC y de agua son los mismos de todo el proceso (56472 t de PVC/año)

### 3.2.4. Centrifugado



Casi toda la cantidad de agua que venía empleándose a lo largo del proceso de producción de policloruro de vinilo se separa del mismo en la centrifugadora y se envía directamente a la unidad de tratamiento de aguas; mientras que por otro lado sale una corriente compuesta exclusivamente por PVC húmedo (esta corriente se lleva una pequeña parte del agua que contenía la mezcla alimentada).

### 3.2.5. Secado



Esta fase del proceso de obtención de PVC consiste en un equipo secador en el cual se mezclan en contracorriente el PVC húmedo que viene de la centrifugadora con aire seco, utilizado para extraerle esa pequeña cantidad de agua que contiene la corriente de PVC. Las corrientes de salida de este equipo son dos: una con aire húmedo porque se ha llevado toda el agua que contenía el PVC, junto con trazas de PVC, y otra con el propio policloruro de vinilo ya seco, que es enviado a la fase de tamizado y posteriormente almacenado en silos o se comercializa directamente.

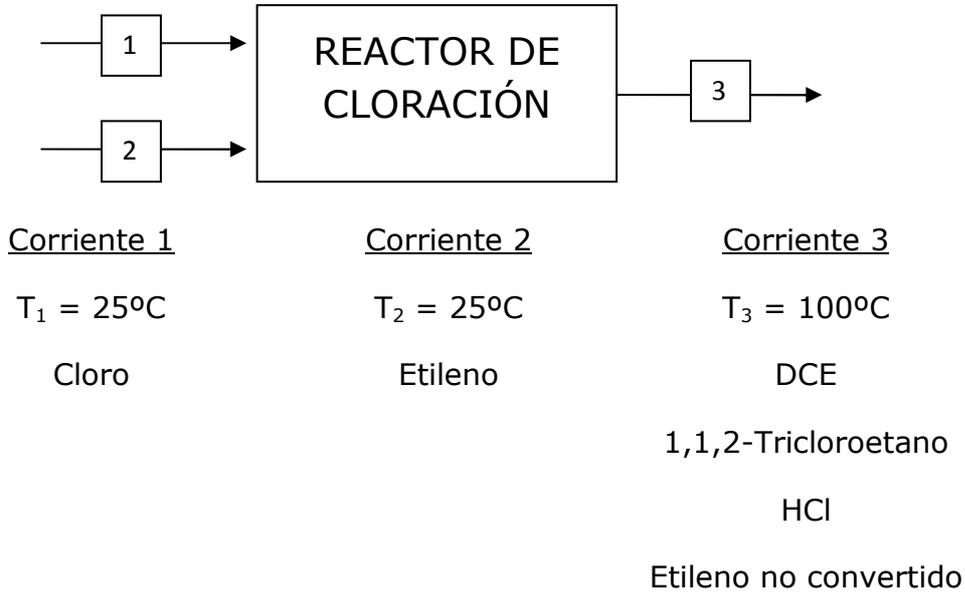
Dado que el PVC se obtiene seco finalmente, su caudal será menor que a la entrada, ya que la masa de agua que llevaba inicialmente es retirada del mismo y extraída con la corriente de aire (cuyo caudal másico aumenta por tanto entre la alimentación y el efluente de salida del secador).

No obstante, el porcentaje de PVC que había salido con la corriente de aire húmedo en forma de trazas de policloruro es recuperado mediante un separador colocado después del secador y enviado a la corriente de PVC seco antes de su entrada del tamiz, por lo que el caudal de PVC que entra al equipo de molienda y tamizado es prácticamente igual al de policloruro de vinilo húmedo que se alimentó al secador:

$$\begin{aligned} F_{\text{PVC}_{\text{seco}}} &\approx 99\% \text{ de } F_{\text{PVC}_{\text{húmedo}}} = 99\% \text{ de } F_{\text{PVC}} \Rightarrow F_{\text{PVC}_{\text{seco}}} \approx 0,99 \cdot 903.550 = \\ &= 894.514,5 \frac{\text{kmol PVC}}{\text{año}} = 55907,2 \frac{\text{t PVC}}{\text{año}} \end{aligned}$$

### 3.3. Balances de Energía en la Planta de CVM

#### 3.3.1. Reactor de Cloración Directa



**Tabla 6. Temperatura y composición de cada corriente.**

Fuente: Elaboración propia

Dado que se está asumiendo que la temperatura permanece constante en el reactor de cloración, es necesario refrigerarlo, para lo cual hay que extraer el calor de reacción mediante la vaporización del dicloroetano.

Ese calor de reacción se puede obtener aplicando un balance de energía a este equipo:

$$\text{Balance de Energía: } \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot \Delta T|_e + \Delta H_R = \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot \Delta T|_s + Q \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot (T_1 - T_{ref})|_1 + \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot (T_2 - T_{ref})|_2 + \Delta H_R = \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot (T_3 - T_{ref})|_3 + Q$$

Los subíndices "e" y "s" indican entrada y salida del reactor respectivamente, mientras que "i" hace referencia a las sustancias presentes en la operación.

$$\Delta H_R = (-\Delta H_{r,T_{ref}}) \cdot x; \quad (-\Delta H_{r,T_{ref}}) = 180 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \quad x = 505.050,5 \frac{\text{kmol}}{\text{año}}$$

Siendo x los kmoles/año que reaccionan de cloro en la reacción principal (la conversión es casi completa, por lo que puede despreciarse la entalpía de la reacción secundaria, cuyo valor es muy inferior al de la reacción principal), como se definió en el balance de materia del reactor de cloración.

En la tabla 7 se muestran los caudales de los compuestos que participan en esta operación, cuyos valores fueron hallados en los balances de materia desarrollados a lo largo de la memoria de cálculo, y los cp de los mismos:

| Componentes   | Caudales (kmol/año) |             |             | Cp<br>(J/mol K) |
|---------------|---------------------|-------------|-------------|-----------------|
|               | Corriente 1         | Corriente 2 | Corriente 3 |                 |
| Cloro         | 510.152             | -           | -           | 33,9            |
| Etileno       | -                   | 510.152     | 2550,8      | 43,1            |
| DCE           | -                   | -           | 505.050,5   | 131             |
| Tricloroetano | -                   | -           | 2550,8      | 85,3            |
| HCl           | -                   | -           | 2550,8      | 29,1            |

**Tabla 7. Caudales y Cp de cada componente**

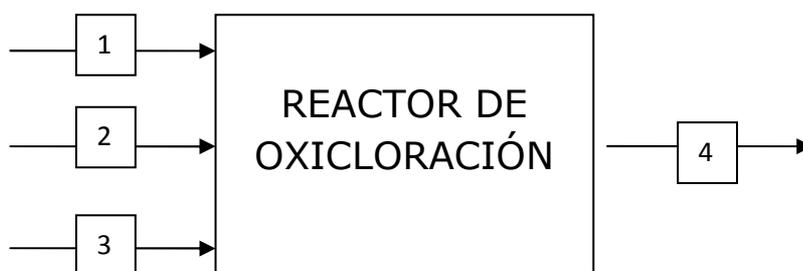
Fuente: Elaboración propia

Tomando la temperatura de referencia  $T_{ref} = 0^{\circ}\text{C} = 273\text{ K}$  y sustituyendo los caudales y Cp de la tabla, junto con  $\Delta H_R$ , en el balance anterior, se determina el calor de reacción a extraer:

$$Q = 8,52 \cdot 10^{10} \frac{\text{kJ}}{\text{año}} = 3382,3 \text{ kW}$$

Por tanto, hay que disipar 3382,3 kW para refrigerar el reactor y mantener su temperatura constante.

### 3.3.2. Reactor de Oxidación



| <u>Corriente 1</u>       | <u>Corriente 2</u>         | <u>Corriente 3</u>       | <u>Corriente 4</u>         |
|--------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| $T_1 = 25^\circ\text{C}$ | $T_2 = - 50^\circ\text{C}$ | $T_3 = 25^\circ\text{C}$ | $T_4 = 225^\circ\text{C}$  |
| Etileno                  | HCl                        | $\text{O}_2$             | DCE                        |
|                          |                            |                          | Cloral                     |
|                          |                            |                          | Agua                       |
|                          |                            |                          | Etileno no convertido      |
|                          |                            |                          | HCl no convertido          |
|                          |                            |                          | $\text{O}_2$ no convertido |

**Tabla 8. Temperatura y composición de cada corriente.**

Fuente: Elaboración propia.

La temperatura en el reactor de oxiclорación se mantiene constante gracias a una buena distribución en el lecho fluidizado y el calor generado se disipa mediante serpentines y es posteriormente recuperado para la producción de vapor.

Para calcular el calor de reacción producido se efectúa un balance de energía en este equipo:

$$\text{Balance de Energía: } \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot \Delta T|_e + \Delta H_R = \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot \Delta T|_s + Q \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot (T_1 - T_{ref})|_1 + \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot (T_2 - T_{ref})|_2 + \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot (T_3 - T_{ref})|_3 + \Delta H_R = \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot (T_4 - T_{ref})|_4 + Q$$

$$\Delta H_R = (-\Delta H_{r,T_{ref}}) \cdot x; \quad (-\Delta H_{r,T_{ref}}) = 238,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \quad x = 1,01 \cdot 10^6 \frac{\text{kmol}}{\text{año}}$$

Siendo x los kmoles/año que reaccionan de ácido clorhídrico en la reacción principal (su conversión es del 99%, por lo que puede despreciarse la entalpía correspondiente a la reacción secundaria, cuyo valor es muy inferior al de la reacción principal y así se simplifican los cálculos), como se definió en el balance de materia del reactor de oxiclорación.

En la tabla 9 se muestran los caudales de los componentes de este proceso, cuyos valores fueron hallados en los balances de materia, y los  $c_p$  de los mismos:

| Componentes    | Caudales (kmol/año) |                   |             |             | Cp<br>(J/mol K) |
|----------------|---------------------|-------------------|-------------|-------------|-----------------|
|                | Corriente 1         | Corriente 2       | Corriente 3 | Corriente 4 |                 |
| Etileno        | 584.650             | -                 | -           | 65622       | 43,1            |
| HCl            | -                   | $1,06 \cdot 10^6$ | -           | 10916       | 29,1            |
| O <sub>2</sub> | -                   | -                 | 265.750     | 14805,5     | 29,4            |
| DCE            | -                   | -                 | -           | 505.050,5   | 131             |
| Cloral         | -                   | -                 | -           | 14027,8     | 90              |
| Agua           | -                   | -                 | -           | 547.083,3   | 75,2            |

**Tabla 9. Caudales y  $C_p$  de cada componente**

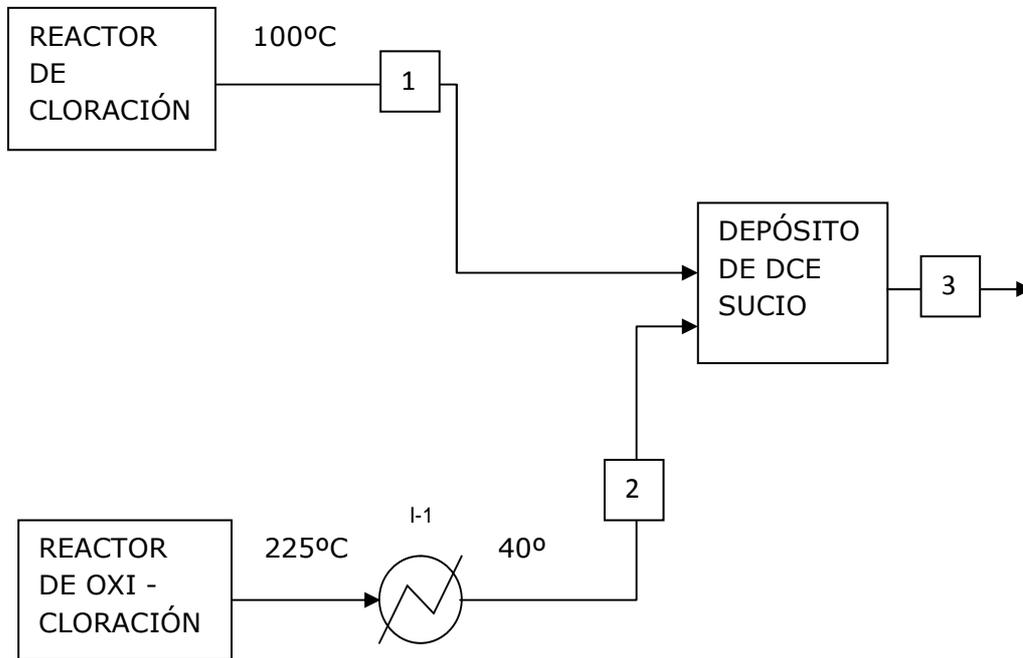
Fuente: Elaboración propia

Tomando la temperatura de referencia  $T_{ref} = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$  y sustituyendo los caudales y  $C_p$  de la tabla, junto con  $\Delta H_R$ , en el balance anterior, se determina el calor de reacción:

$$Q = 2,29 \cdot 10^{11} \frac{\text{kJ}}{\text{año}} = 9091,9 \text{ kW}$$

El calor de reacción que es preciso extraer para refrigerar el reactor y mantener constante la temperatura es de 9091,9 kW.

### 3.3.3. Depósito de DCE sucio



**Figura 22. Proceso de producción de dicloroetano**

Fuente: Elaboración propia

| <u>Corriente 1</u>          | <u>Corriente 2</u>         | <u>Corriente 3</u>         |
|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $T_1 = 100^{\circ}\text{C}$ | $T_2 = 40^{\circ}\text{C}$ | $T_3 = ?$                  |
| DCE                         | DCE                        | DCE                        |
| 1,1,2-Tricloroetano         | Cloral                     | 1,1,2-Tricloroetano        |
| HCl                         | Agua                       | Cloral                     |
| Etileno no convertido       | Etileno no convertido      | Agua                       |
|                             | HCl no convertido          | HCl                        |
|                             | $\text{O}_2$ no convertido | Etileno no convertido      |
|                             |                            | $\text{O}_2$ no convertido |

**Tabla 10. Temperatura y composición de cada corriente.**

Fuente: Elaboración propia.

El balance de energía en este equipo sería el siguiente:

$$\text{Balance de Energía: } \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot \Delta T \Big|_e = \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot \Delta T \Big|_s \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot (T_1 - T_{ref}) \Big|_1 + \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot (T_2 - T_{ref}) \Big|_2 = \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot (T_3 - T_{ref}) \Big|_3$$

En la tabla 11 se muestran los caudales de todas estas sustancias, que han sido previamente hallados en los balances de materia desarrollados a lo largo de la memoria de cálculo, y los cp de las mismas:

| Componentes    | Caudales (kmol/año) |             |                   | Cp<br>(J/mol K) |
|----------------|---------------------|-------------|-------------------|-----------------|
|                | Corriente 1         | Corriente 2 | Corriente 3       |                 |
| DCE            | 505050,5            | 505050,5    | $1.06 \cdot 10^6$ | 131             |
| Tricloroetano  | 2550,8              | -           | 2550,8            | 85,3            |
| HCl            | 2550,8              | 10916,7     | 13466,8           | 29,1            |
| Etileno        | 2550,8              | 65622       | 68172,8           | 43,1            |
| Cloral         | -                   | 14027,8     | 14027,8           | 90              |
| Agua           | -                   | 547.083,3   | 547.083,3         | 75,2            |
| O <sub>2</sub> | -                   | 14805,6     | 14805,6           | 29,4            |

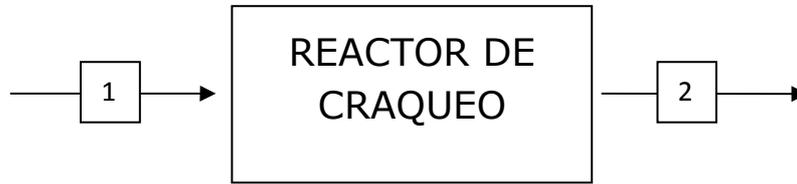
**Tabla 11. Caudales y Cp de cada componente**

Fuente: Elaboración propia

Tomando la temperatura de referencia  $T_{ref} = 0 \text{ } ^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$  y sustituyendo todos los caudales y Cp de la tabla en el balance anterior, se puede despejar la temperatura de la corriente 3 (temperatura a la que sale la mezcla del depósito de DCE sucio):

$$\mathbf{T_3 = 62,6 \text{ } ^\circ\text{C.}}$$

### 3.3.4. Reactor de Pirólisis o Cracking



Corriente 1

$T_1 = 147,7^\circ\text{C}$

DCE

Corriente 2

$T_2 = 500^\circ\text{C}$

CVM

HCl

DCE no convertido

**Tabla 12. Temperatura y composición de cada corriente.**

Fuente: Elaboración propia.

Se asume que la temperatura permanece constante en el reactor de cracking, por lo que se va a calcular el calor de reacción necesario. Ese calor de reacción se puede obtener aplicando un balance de energía a este equipo:

$$\text{Balance de Energía: } \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot \Delta T \Big|_e + \Delta H_R = \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot \Delta T \Big|_s + Q \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot (T_1 - T_{\text{ref}}) \Big|_1 + \Delta H_R = \sum m_i \cdot c_{p_i} \cdot (T_2 - T_{\text{ref}}) \Big|_2 + Q$$

$$\Delta H_R = (-\Delta H_{r,T_{\text{ref}}}) \cdot x; \quad (-\Delta H_{r,T_{\text{ref}}}) = -71 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \quad x = 1,06 \cdot 10^6 \frac{\text{kmol}}{\text{año}}$$

Siendo x los kmoles/año que reaccionan de dicloroetano en la única reacción que se produce en esta etapa, como se definió en el balance de materia del reactor de pirólisis.

En la tabla 13 se muestran los caudales de los componentes de este proceso, cuyos valores fueron hallados en los balances de materia, y los  $c_p$  de los mismos:

| Componentes | Caudales (kmol/año) |                   | Cp (J/mol K) |
|-------------|---------------------|-------------------|--------------|
|             | Corriente 1         | Corriente 2       |              |
| DCE         | $1,77 \cdot 10^6$   | 709.000           | 131          |
| CVM         | -                   | $1,06 \cdot 10^6$ | 53,6         |
| HCl         | -                   | $1,06 \cdot 10^6$ | 29,1         |

**Tabla 13. Caudales y Cp de cada componente**

Fuente: Elaboración propia

Tomando la temperatura de referencia  $T_{ref} = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$  y sustituyendo los caudales y  $C_p$  de la tabla, junto con  $\Delta H_R$ , en el balance anterior, se determina el calor de reacción:

$$Q = -1,31 \cdot 10^{11} \frac{\text{kJ}}{\text{año}} = -5210,7 \text{ kW}$$

En este caso, se puede observar que el calor de reacción es negativo (a diferencia de lo que sucedía en los procesos de cloración directa y oxiclорación, debido a que las reacciones de estas dos fases eran exotérmicas mientras que la de la pirólisis es endotérmica), lo cual implica que hay que aportarle al reactor de cracking 5210,7 kW para que su temperatura se mantenga constante.

### 3.4. Balances de Energía en la Planta de PVC

#### 3.4.1. Unidad de secado

La realización del balance de energía en esta fase de la Planta de PVC se debe a que se produce una variación de la temperatura de la corriente de resina de policloruro en la misma.

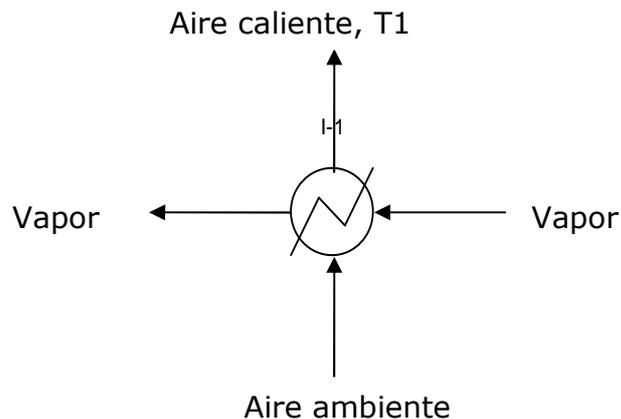
Como se ha indicado en la memoria descriptiva y también en el desarrollo del balance de materia de esta unidad, al ciclón secador entran dos corrientes de producto, una con aire seco y otra con el PVC que proviene de la centrifugadora:

1) La primera de ellas procede de un intercambiador en el cual se ha precalentado el aire seco (que se alimenta a presión atmosférica y temperatura ambiente) mediante el uso de vapor.

2) La segunda corriente contiene el policloruro de vinilo húmedo que, tras su paso por el equipo de secado y estar en contacto con el aire caliente que viene del intercambiador, sale en forma de PVC seco. Por su parte, el aire sale como aire húmedo con un pequeño contenido de resina en suspensión.

En las figuras 23 y 24 se representan estas dos operaciones, junto con las temperaturas de las distintas corrientes de materia:

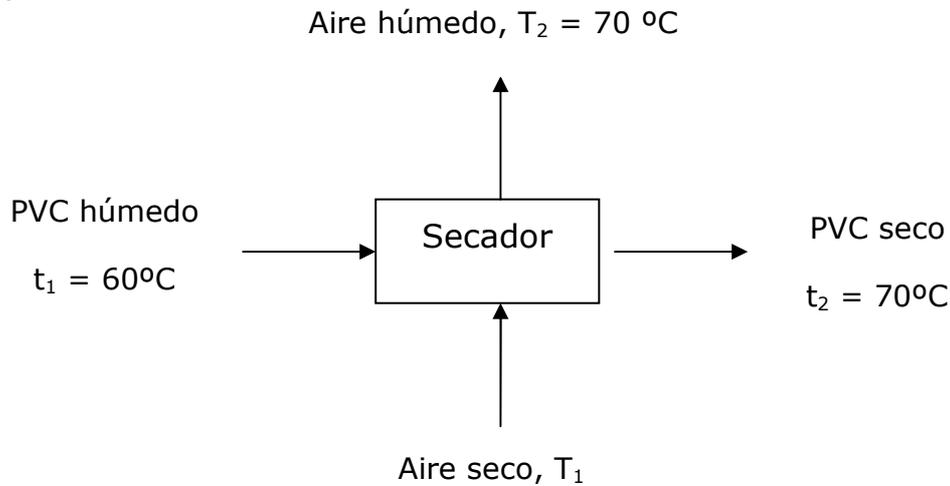
1)



**Figura 23. Precalentador del aire de secado**

Fuente: Elaboración propia

2)



**Figura 24. Secador del PVC húmedo**

Fuente: Elaboración propia

$$Q = m_{\text{PVC}_{\text{seco}}} \cdot c_{p_{\text{PVC}}} \cdot (t_2 - t_1) + m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \lambda_{\text{vap}} \quad (3.4.1.a)$$

Donde:

$$m_{\text{PVC}_{\text{húmedo}}} = 56.472 \frac{\text{t}}{\text{año}}; \quad m_{\text{PVC}_{\text{seco}}} = 55.907,2 \frac{\text{t}}{\text{año}};$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{PVC}_{\text{húmedo}}} - m_{\text{PVC}_{\text{seco}}} = 564,8 \frac{\text{t}}{\text{año}}; \quad \lambda_{\text{vap}} = 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (3.4.1.a), se obtiene que

$$Q = 1,75 \cdot 10^9 \frac{\text{kJ}}{\text{año}} = 69,6 \text{ kW}.$$

$$Q = m_{\text{aire}_{\text{seco}}} \cdot (H_1 - H_2); \quad m_{\text{aire}_{\text{seco}}} = 281.875 \frac{\text{t}}{\text{año}} \quad (3.4.1.b)$$

A continuación se obtiene la humedad del aire:

$$W_{\text{aire}} = W_{\text{aire}_{\text{húmedo}}} - W_{\text{aire}_{\text{seco}}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{aire}_{\text{seco}}}} - 0 = 2,08 \frac{\text{gH}_2\text{O}}{\text{kg aire seco}}$$

psicrométrico para sacar la entalpía  $H_2$ :  $H_2 = 71 \frac{\text{kJ}}{\text{kg aire seco}}$ .

Sustituyendo en (3.4.1.b) los valores de  $Q$  y  $H_2$  hallados, se despeja  $H_1$ :

$$H_1 = 64,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg aire seco}} \xrightarrow{\text{Psicrométrico}} \mathbf{T_1 = 79^\circ\text{C}}.$$

### 3.5. Diseño de Equipos en la Planta de CVM

#### 3.5.1. Reactor de Cloración Directa

En el apartado 3.1.1, donde se desarrolló el balance de materia de la etapa de cloración directa, la reacción principal que tenía lugar en dicha sección era la siguiente:



La cinética de esta reacción es de orden uno con respecto a cada uno de los dos reactivos y responde a la siguiente forma:

$$(-r_{\text{CD}}) = k_{\text{CD}} \cdot c_{\text{Et}} \cdot c_{\text{Cl}_2} = (-r_{\text{Cl}_2})_p ;$$

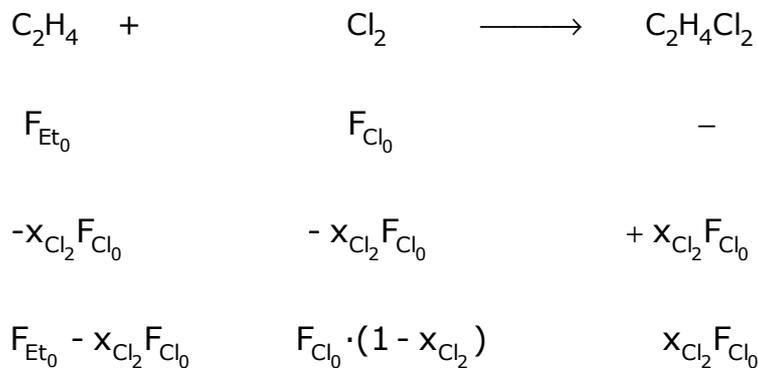
El subíndice "p" indica que se trata de la velocidad de reacción de la partícula y la constante cinética de la reacción de cloración directa es

$$k_{\text{CD}} = 0,123 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} .$$

Dado que el reactor de cloración directa es un reactor catalítico de lecho fijo, el modelo de reactor que se empleará para el diseño del mismo será el de flujo en pistón (FP), tanto para las partículas sólidas de cloruro férrico que catalizan la reacción, como para la mezcla fluida (gaseosa) de etileno y cloro que se alimenta a la unidad. De esta manera, la ecuación de diseño del reactor sería la que sigue:

$$\frac{dF_{\text{Cl}}}{dV} = - (-r_{\text{Cl}_2})_R \quad (3.5.1.a)$$

Aquí el subíndice "R" hace referencia a la velocidad de reacción en el reactor.



Por tanto, el flujo total  $F_t$  queda:

$$F_t = \sum F_i(x) = F_{Et_0} - x_{Cl_2} \cdot F_{Cl_0} + F_{Cl_0} - x_{Cl_2} \cdot F_{Cl_0} + x_{Cl_2} \cdot F_{Cl_0} = F_{Et_0} + F_{Cl_0} \cdot (1 - x_{Cl_2}).$$

Por otro lado, se ve que  $F_{Cl} = F_{Cl_0} \cdot (1 - x_{Cl_2}) \Rightarrow dF_{Cl} = F_{Cl} - F_{Cl_0} = -x_{Cl_2} \cdot F_{Cl_0}$ , y sustituyéndolo en la ecuación de diseño anterior se obtiene que:

$$\frac{d(-x_{Cl_2} \cdot F_{Cl_0})}{dV} = -(-r_{Cl_2})_R \Rightarrow \frac{dV}{F_{Cl_0}} = \frac{dx_{Cl_2}}{(-r_{Cl_2})_R} \Rightarrow \frac{dV}{F_{Cl_0}} = \frac{dx_{Cl_2}}{(-r_{Cl_2})_p \cdot (1 - \varepsilon)} \Rightarrow$$

$$\frac{dV}{F_{Cl_0}} = \frac{dx_{Cl_2}}{k_{CD} \cdot c_{Et} \cdot c_{Cl_2} \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (3.5.1.b)$$

A continuación, se expresan las concentraciones de etileno y cloro en función de la conversión y se sustituyen en la ecuación (3.5.1.b):

$$c_{Et} = \frac{F_{Et}}{Q_{total}} = \frac{F_{Et_0} - x_{Cl_2} \cdot F_{Cl_0}}{Q_{total}}.$$

$$c_{Cl_2} = \frac{F_{Cl}}{Q_{total}} = \frac{F_{Cl_0} \cdot (1 - x_{Cl_2})}{Q_{total}}.$$

La ecuación (3.5.1.b) quedaría así:

$$\frac{dV}{F_{Cl_0}} = \frac{dx_{Cl_2}}{k_{CD} \cdot \frac{F_{Et_0} - x_{Cl_2} \cdot F_{Cl_0}}{Q_{total}} \cdot \frac{F_{Cl_0} \cdot (1 - x_{Cl_2})}{Q_{total}} \cdot (1 - \varepsilon)}. \quad (3.5.1.c)$$

Para poder resolver esta ecuación diferencial, primero determinamos  $Q_{total}$  en función de la conversión:

$$p \cdot Q_{total} = F_t \cdot R \cdot T \Rightarrow Q_{total} = \frac{F_t \cdot R \cdot T}{p} = \frac{[F_{Et_0} + F_{Cl_0} \cdot (1 - x_{Cl_2})] \cdot R \cdot T}{p}$$

Sustituyendo en (3.5.1.c) queda:

$$\frac{dV}{F_{Cl_0}} = \frac{dx_{Cl_2}}{k_{CD} \cdot \frac{F_{Et_0} - x_{Cl_2} \cdot F_{Cl_0}}{[F_{Et_0} + F_{Cl_0} \cdot (1 - x_{Cl_2})] \cdot R \cdot T} \cdot \frac{F_{Cl_0} \cdot (1 - x_{Cl_2})}{[F_{Et_0} + F_{Cl_0} \cdot (1 - x_{Cl_2})] \cdot R \cdot T} \cdot (1 - \epsilon)}$$

desarrollando y agrupando términos:

$$\frac{dV}{F_{Cl_0}} = \frac{[F_{Et_0} + F_{Cl_0} \cdot (1 - x_{Cl_2})]^2 \cdot R^2 \cdot T^2 dx_{Cl_2}}{k_{CD} \cdot F_{Cl_0} \cdot (F_{Et_0} - x_{Cl_2} \cdot F_{Cl_0} - x_{Cl_2} \cdot F_{Et_0} + x_{Cl_2}^2 \cdot F_{Cl_0}) \cdot p^2 \cdot (1 - \epsilon)}$$

Integrando esta ecuación:

$$\int_0^V dV = \frac{R^2 \cdot T^2}{k_{CD} \cdot p^2 \cdot (1 - \epsilon)} \cdot \int_{x_{Cl_2}=0}^{x_{Cl_2}=0,999} \frac{[F_{Et_0} + F_{Cl_0} \cdot (1 - x_{Cl_2})]^2}{F_{Et_0} - x_{Cl_2} \cdot F_{Cl_0} - x_{Cl_2} \cdot F_{Et_0} + x_{Cl_2}^2 \cdot F_{Cl_0}} dx_{Cl_2}$$

Se conocen:

- La temperatura del reactor, que se mantiene constante en 100°C (373 K), como se explicó en el balance de energía.
- La presión en el reactor es de 5 atm aproximadamente.
- La porosidad del lecho fijo del reactor, que tiene un valor de 0,4.
- Y los flujos molares de etileno y cloro son respectivamente:

$$F_{Et_0} = 525.456,4 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} \cdot \frac{1 \text{ año}}{7000 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 20,85 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

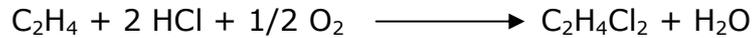
$$F_{Cl_0} = 510.152 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} = 20,24 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

Sustituyendo todos estos valores en la ecuación de la integral se llega a:

$$\mathbf{V = 2,1 \text{ m}^3.}$$

### 3.5.2. Reactor de Oxidación

La reacción principal que gobierna la fase de oxidación (como se definió en el apartado 3.1.2) es la siguiente:



La cinética para esta reacción de oxidación es de la forma:

$$(-r_{\text{OX}}) = k_{\text{OX}} \cdot c_{\text{Et}} = (-r_{\text{OX}})_p$$

La constante cinética  $k_{\text{OX}}$  sigue una expresión exponencial del tipo:

$$k_{\text{OX}} = 1,58 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right)$$

La temperatura a la que se lleva a cabo el proceso de oxidación en el reactor es de 225 °C (498 K) y la energía de activación  $E$  posee un valor de  $40100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ .

Por tanto, empleando estos valores en la ecuación anterior se obtiene que  $k_{\text{OX}} = 0,986 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ .

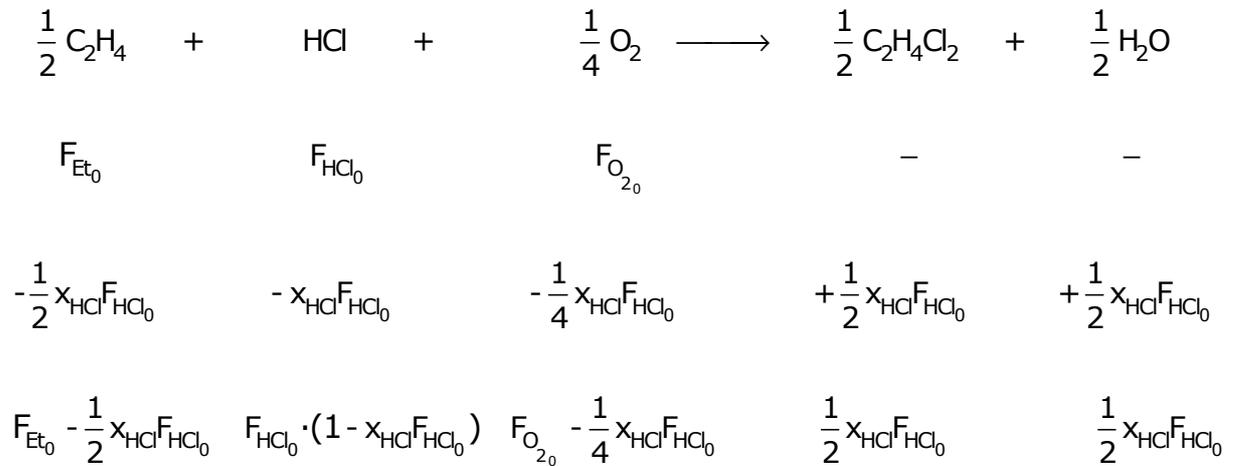
En este caso, se emplea un reactor catalítico de lecho fluido para llevar a cabo esta reacción, por lo que el modelo de reactor que se emplea para diseñarlo es el de mezcla perfecta (MP) para las partículas sólidas de catalizador de cloruro cúprico. Para el fluido gaseoso, que está constituido por la mezcla de etileno, ácido clorhídrico y oxígeno que se alimenta al reactor, se va a adoptar igualmente el modelo de mezcla perfecta con objeto de simplificar los cálculos (ya que en realidad el modelo de partícula para el gas en lecho fluidizado es más complejo y no responde exactamente ni al caso de FP ni al de MP).

Por este motivo, la ecuación de diseño de dicho reactor de oxidación, según el modelo de mezcla perfecta, es del tipo:

$$\frac{\Delta F_{\text{HCl}}}{\Delta V} = -(-r_{\text{OX}})_R \quad (3.5.2.a)$$

Nótese que se utilizan nuevamente los subíndices "p" y "R" para diferenciar la velocidad de reacción referida a la partícula o al reactor.

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción y expresándola referida al reactivo limitante (HCl):



El flujo total  $F_t$  queda:

$$\begin{aligned}
 F_t &= F_{\text{Et}_0} - \frac{1}{2} x_{\text{HCl}} \cdot F_{\text{HCl}_0} + F_{\text{HCl}_0} - x_{\text{HCl}} \cdot F_{\text{HCl}_0} + F_{\text{O}_{2_0}} - \frac{1}{4} x_{\text{HCl}} \cdot F_{\text{HCl}_0} + \frac{1}{2} x_{\text{HCl}} \cdot F_{\text{HCl}_0} + \\
 &+ \frac{1}{2} x_{\text{HCl}} \cdot F_{\text{HCl}_0} \Rightarrow F_t = F_{\text{Et}_0} + F_{\text{O}_{2_0}} + F_{\text{HCl}_0} \cdot \left(1 - \frac{3}{4} x_{\text{HCl}}\right)
 \end{aligned}$$

$\Delta F_{\text{HCl}} = F_{\text{HCl}} - F_{\text{HCl}_0} = F_{\text{HCl}_0} - x_{\text{HCl}} \cdot F_{\text{HCl}_0} - F_{\text{HCl}_0} = -x_{\text{HCl}} \cdot F_{\text{HCl}_0}$ ; sustituyendo esto en la expresión (3.5.2.a) se llega a:

$$\frac{-x_{\text{HCl}} \cdot F_{\text{HCl}_0}}{V} = -(-r_{\text{OX}})_R \Rightarrow \frac{V}{F_{\text{HCl}_0}} = \frac{x_{\text{HCl}}}{(-r_{\text{OX}})_R} = \frac{x_{\text{HCl}}}{k_{\text{OX}} \cdot c_{\text{Et}} \cdot (1 - \epsilon)} \quad (3.5.2.b)$$

El siguiente paso es expresar la concentración de etileno en función de parámetros conocidos:

$$c_{\text{Et}} = \frac{F_{\text{Et}}}{Q_{\text{total}}} = \frac{F_{\text{Et}_0} - \frac{1}{2} \cdot x_{\text{HCl}} \cdot F_{\text{HCl}_0}}{Q_{\text{total}}}, \text{ sustituyendo en la ecuación (3.5.2.b):}$$

$$\frac{V}{F_{\text{HCl}_0}} = \frac{x_{\text{HCl}}}{k_{\text{OX}} \cdot \frac{F_{\text{Et}_0} - \frac{1}{2} \cdot x_{\text{HCl}} \cdot F_{\text{HCl}_0}}{Q_{\text{total}}} \cdot (1 - \epsilon)} \quad (3.5.2.c)$$

Los valores de  $F_{\text{HCl}_0}$  y  $F_{\text{Et}_0}$  son respectivamente:

$$F_{\text{HCl}_0} = 1,06 \cdot 10^6 \frac{\text{kmol HCl}}{\text{año}} \cdot \frac{1 \text{ año}}{7000 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 42,18 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

$$F_{\text{Et}_0} = 584.650 \frac{\text{kmol Et}}{\text{año}} = 23,2 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

$$F_{\text{O}_2_0} = 265.750 \frac{\text{kmol O}_2}{\text{año}} = 10,55 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

Hallamos previamente  $Q_{\text{total}}$  en función de la conversión:

$$Q_{\text{total}} = \frac{F_t \cdot R \cdot T}{p} = \frac{[F_{\text{Et}_0} + F_{\text{O}_2_0} + F_{\text{HCl}_0} \cdot (1 - \frac{3}{4} x_{\text{HCl}})] \cdot R \cdot T}{p}$$

Sustituyendo estos valores en (3.5.2.c) queda:

$$V = \frac{F_{\text{HCl}_0} \cdot [F_{\text{Et}_0} + F_{\text{O}_2_0} + F_{\text{HCl}_0} \cdot (1 - \frac{3}{4} x_{\text{HCl}})] \cdot R \cdot T \cdot x_{\text{HCl}}}{k_{\text{OX}} \cdot p \cdot (F_{\text{Et}_0} - \frac{1}{2} \cdot x_{\text{HCl}} \cdot F_{\text{HCl}_0}) \cdot (1 - \epsilon)}$$

Se dispone de los siguientes datos:

- La temperatura del reactor, que se mantiene constante en 225°C (498 K), como se explicó en el balance de energía.
- La presión en el reactor es de 5 atm aproximadamente.
- La conversión de ácido clorhídrico, que es del 99%.
- La porosidad del lecho fijo del reactor, que tiene un valor de 0,4.

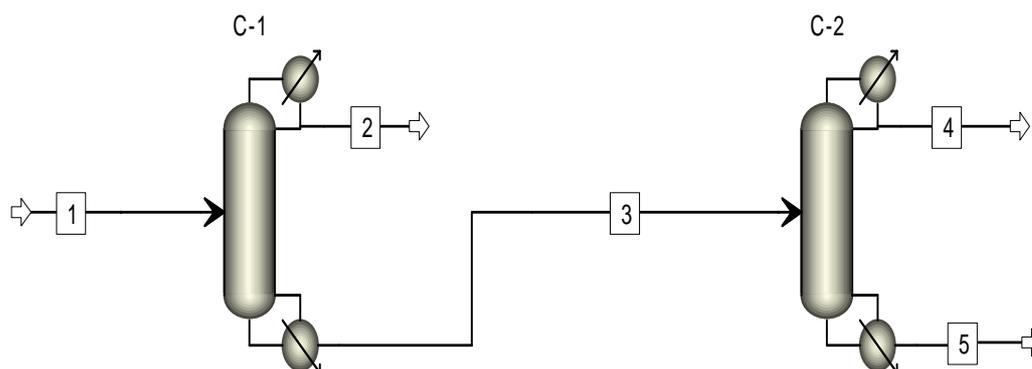
Finalmente, se determina el volumen del reactor:

$$\mathbf{V = 11 \text{ m}^3.}$$

### 3.5.3. Columnas de Depuración de DCE

El diseño de las dos columnas de destilación en serie que componen la etapa de purificación del dicloroetano procedente de la cloración directa y de la oxiclорación, previa al reactor de pirólisis, se ha llevado a cabo mediante el empleo del simulador de procesos del programa Aspen Plus. Para ello, primero se ha realizado un diseño preliminar, seguido de un segundo diseño más riguroso. El método termodinámico que ha sido empleado para efectuar el diseño de las cuatro torres de destilación presentes en la planta de CVM es el de Chao-Seader. La razón de su uso es que este método está basado en soluciones regulares y es recomendable para el tratamiento de hidrocarburos, como los que participan en este proceso.

Este procedimiento mencionado se ha utilizado para ambas torres (así como para las dos columnas de depuración del cloruro de vinilo posteriores, como se verá más adelante).



**Figura 25. Unidad de Depuración de DCE. [47]**

#### **1) Columna de destilación C-1**

En esta primera torre se introduce la mezcla de componentes que proviene del depósito de DCE "sucio" (que almacena los productos resultantes de la cloración y oxiclорación) y en la que destaca el dicloroetano producido mediante ambos procesos, junto con otros componentes ligeros y pesados en cantidades menores, como son el 1,1,2-tricloroetano, agua y un porcentaje muy pequeño del ácido clorhídrico que no ha sido retirado en el lavado que precede a este tren de destilación (además de trazas de cloroformo, cloruro de etilo y  $\text{CCl}_4$  formados en las reacciones, pero que apenas influyen en el diseño de las torres, debido a su presencia mínima en las mismas).

### Diseño Preliminar

El primer paso para efectuar este diseño inicial es introducir los componentes del proceso y elegir el método termodinámico en el simulador de Aspen Plus. Luego, se selecciona el modelo de columna DSTWU y se conectan las tres corrientes correspondientes: alimentación, destilado y fondo.

A continuación, se completan las especificaciones de la corriente de alimentación y del bloque de la propia columna para poder abordar la simulación. Los datos a introducir son: por una parte la temperatura, presión y los caudales molares de todos los componentes que participan en la operación; y por otro lado la relación de reflujo de la torre, especificar qué sustancias son el "clave ligero" y el "clave pesado", junto con sus porcentajes de recuperación y, por último, indicar las presiones del condensador y del reboiler de la torre.

| Corriente de alimentación (1) |       |
|-------------------------------|-------|
| Temperatura (°C)              | 62,6  |
| Presión (atm)                 | 5,5   |
| Caudales molares (kmol/h)     |       |
| DCE                           | 144,3 |
| Tricloroetano                 | 0,364 |
| HCl                           | 1,924 |
| H <sub>2</sub> O              | 78,15 |

**Tabla 14. Especificaciones de la alimentación de C-1**

Fuente: Elaboración propia

| Columna DSTWU                                 |                      |
|---|----------------------|
| Relación de reflujo                           | 1,2 · reflujo mínimo |
| Clave ligero                                  | HCl                  |
| Recuperación del clave ligero (tanto por uno) | 0,998                |
| Clave pesado                                  | DCE                  |
| Recuperación del clave pesado (tanto por uno) | 0,03                 |
| Presión del condensador (atm)                 | 5                    |
| Presión del hervidor (atm)                    | 5                    |

**Tabla 15. Especificaciones de la columna C-1**

Fuente: Elaboración propia

Nota: se ha asumido que la relación de reflujo es 1,2 veces la relación de reflujo mínima.

Una vez especificados tanto la corriente de alimentación como la columna, se procede a simular la operación y se obtienen los siguientes resultados:

The screenshot shows a software window titled 'B1 (DSTWU) - Results' with tabs for Summary, Balance, Reflux Ratio Profile, and Status. The 'Results' section contains the following data:

| Parameter                           | Value     | Unit    |
|-------------------------------------|-----------|---------|
| Minimum reflux ratio:               | 0,1       |         |
| Actual reflux ratio:                | 0,12      |         |
| Minimum number of stages:           | 2,19966   |         |
| Number of actual stages:            | 16,6639   |         |
| Feed stage:                         | 6,80592   |         |
| Number of actual stages above feed: | 5,80592   |         |
| Reboiler heating required:          | 0,440267  | Gcal/hr |
| Condenser cooling required:         | 0,0501875 | Gcal/hr |
| Distillate temperature:             | -41,1642  | C       |
| Bottom temperature:                 | 147,648   | C       |
| Distillate to feed fraction:        | 0,0426465 |         |

**Tabla 16. Resultados diseño preliminar C-1. [47]**

The screenshot shows a software window titled 'B1 (DSTWU) - Stream Results' with various tabs. The 'Stream Table' is displayed in 'GEN\_M' format. The table shows parameters for three streams (1, 2, and 3):

| Parameter         | Stream 1 | Stream 2 | Stream 3 |
|-------------------|----------|----------|----------|
| Temperature C     | 62,6     | -41,2    | 147,6    |
| Pressure bar      | 5,573    | 5,066    | 5,066    |
| Vapor Frac        | 0        | 0        | 0        |
| Mole Flow kmol/hr | 146,588  | 6,251    | 140,337  |
| Mass Flow kg/hr   | 14398,5  | 498,713  | 13899,8  |
| Volume Flow l/min | 201,716  | 6,351    | 221,254  |
| Enthalpy Gcal/hr  | -5,614   | -0,231   | -4,993   |
| Mole Flow kmol/hr |          |          |          |
| 1:2-D-01          | 144,3    | 4,329    | 139,971  |
| 1:1:2-01          | 0,364    | 0,002    | 0,362    |
| HYDRO-01          | 1,924    | 1,92     | 0,004    |

**Tabla 17. Resultados diseño preliminar C-1. [47]**

Diseño Riguroso

Nuevamente se introducen en primer lugar los distintos componentes y se elige el método termodinámico (que son los mismos que en el diseño preliminar anterior). En este caso, se selecciona el modelo de columna RadFrac y se conectan también las tres corrientes de alimentación, destilado y fondo.

El paso siguiente es completar las especificaciones de la corriente de alimentación, que son exactamente las mismas que en el primer diseño, y del bloque de la torre, que sí difiere del anterior, puesto que los datos a introducir ahora son:

- En la pestaña *Configuration*:

| Columna RadFrac                 |              |
|---------------------------------|--------------|
| Tipo de cálculo                 | Equilibrio   |
| Número de platos                | 18           |
| Tipo de condensador             | Total        |
| Tipo de reboiler                | Kettle       |
| Fases                           | Vapor-Liquid |
| Convergencia                    | Standard     |
| Caudal molar destilado (kmol/h) | 6,25         |
| Relación de reflujo             | 0,2          |

**Tabla 18. Especificaciones columna C-1**

Fuente: Elaboración propia

Nota: se ha mayorado ligeramente la relación de reflujo (cuyo valor obtenido en el diseño preliminar era de 0,12), debido a que el método DSTWU tiende a subestimar la relación de reflujo mínima.

- En la pestaña *Streams*:

| Columna RadFrac                                 |    |
|---|----|
| Plato de alimentación                           | 8  |
| Etapa por la que sale la corriente de destilado | 1  |
| Etapa por la que sale la corriente de fondo     | 18 |

**Tabla 19. Especificaciones columna C-1**

Fuente: Elaboración propia

- En la pestaña *Pressure*: presión del condensador = 5 atm

Una vez definidas todas las especificaciones necesarias, se procede a simular el proceso y se obtienen estos resultados:

| Condenser / Top stage performance |            |         |  |
|-----------------------------------|------------|---------|--|
| Name                              | Value      | Units   |  |
| Temperature                       | -41,2126   | C       |  |
| Subcooled temperature             |            |         |  |
| Heat duty                         | -0,0720446 | Gcal/hr |  |
| Subcooled duty                    |            |         |  |
| Distillate rate                   | 6,25       | kmol/hr |  |
| Reflux rate                       | 0,75       | kmol/hr |  |

| Reboiler / Bottom stage performance |          |         |  |
|-------------------------------------|----------|---------|--|
| Name                                | Value    | Units   |  |
| Temperature                         | 147,749  | C       |  |
| Heat duty                           | 0,462656 | Gcal/hr |  |
| Bottoms rate                        | 140,338  | kmol/hr |  |
| Boilup rate                         | 67,9934  | kmol/hr |  |
| Boilup ratio                        | 0,484497 |         |  |
| Bottoms to feed ratio               |          |         |  |

**Tabla 20. Resultados diseño riguroso de C-1. [47]**

|                     | 4       | 5       | 6       |  |
|---------------------|---------|---------|---------|--|
| ▶ Temperature C     | 62,6    | -41,2   | 147,7   |  |
| ▶ Pressure bar      | 5,573   | 5,066   | 5,066   |  |
| ▶ Vapor Frac        | 0       | 0       | 0       |  |
| ▶ Mole Flow kmol/hr | 146,588 | 6,25    | 140,338 |  |
| ▶ Mass Flow kg/hr   | 14398,5 | 498,362 | 13900,2 |  |
| ▶ Volume Flow l/min | 201,716 | 6,347   | 221,299 |  |
| ▶ Enthalpy Gcal/hr  | -5,614  | -0,231  | -4,992  |  |
| ▶ Mole Flow kmol/hr |         |         |         |  |
| ▶ 1:2-D-01          | 144,3   | 4,323   | 139,977 |  |
| ▶ 1:1:2-01          | 0,364   | 0,003   | 0,361   |  |
| ▶ HYDRO-01          | 1,924   | 1,924   | trace   |  |

**Tabla 21. Resultados diseño riguroso de C-1. [47]**

## **2) Columna de destilación C-2**

La segunda torre de depuración de dicloroetano recibe como alimentación la corriente de fondos que sale por la parte inferior de la primera columna y que está constituida por aproximadamente un 97% del DCE que se introdujo inicialmente, más los compuestos pesados, entre los que destaca principalmente el tricloroetano.

El procedimiento para llevar a cabo el diseño de la columna C-2 es el mismo que el empleado para diseñar la columna C-1.

### Diseño Preliminar

Los componentes a introducir en este caso en la alimentación a la torre son el DCE y el 1,1,2-tricloroetano y la temperatura y presión son las de la corriente de fondo anterior. Se vuelve a seleccionar el método termodinámico de Chao-Seader y el modelo de columna DSTWU para este diseño preliminar.

| Corriente de alimentación=Corriente de fondos de columna C-1 |        |
|--|--------|
| Temperatura (°C)   | 147,7  |
| Presión (atm)  | 5,1    |
| Caudales molares (kmol/h)                                    |        |
| DCE  | 139,98 |
| Tricloroetano  | 0,361  |

**Tabla 22. Especificaciones de la alimentación de C-2**

Fuente: Elaboración propia

| Columna DSTWU                                 |                      |
|---|----------------------|
| Relación de reflujo                           | 1,2 · reflujo mínimo |
| Clave ligero                                  | DCE                  |
| Recuperación del clave ligero (tanto por uno) | 0,995                |
| Clave pesado                                  | Tricloroetano        |
| Recuperación del clave pesado (tanto por uno) | 0,005                |
| Presión del condensador (atm)                 | 5                    |
| Presión del hervidor (atm)                    | 5                    |
| Tipo de condensador                           | Total                |

**Tabla 23. Especificaciones de la columna C-2**

Fuente: Elaboración propia

Por último, se resuelve la simulación y se hallan los parámetros que se muestran en la tabla 24:

| Parameter                           | Value    | Unit    |
|-------------------------------------|----------|---------|
| Minimum reflux ratio:               | 0,978407 |         |
| Actual reflux ratio:                | 1,17409  |         |
| Minimum number of stages:           | 15,0399  |         |
| Number of actual stages:            | 32,2061  |         |
| Feed stage:                         | 17,0688  |         |
| Number of actual stages above feed: | 16,0688  |         |
| Reboiler heating required:          | 2,06261  | Gcal/hr |
| Condenser cooling required:         | 2,06234  | Gcal/hr |
| Distillate temperature:             | 147,684  | C       |
| Bottom temperature:                 | 157,275  | C       |
| Distillate to feed fraction:        | 0,992453 |         |

**Tabla 24. Resultados diseño preliminar de C-2. [47]**

| Property          | Stream 1 | Stream 2 | Stream 3 |
|-------------------|----------|----------|----------|
| Temperature C     | 147,7    | 147,7    | 157,3    |
| Pressure bar      | 5,573    | 5,066    | 5,066    |
| Vapor Frac        | 0        | 0        | 0        |
| Mole Flow kmol/hr | 140,341  | 139,282  | 1,059    |
| Mass Flow kg/hr   | 13900,5  | 13783,3  | 117,18   |
| Volume Flow l/min | 221,285  | 219,519  | 1,787    |
| Enthalpy Gcal/hr  | -4,993   | -4,954   | -0,039   |
| Mole Flow kmol/hr |          |          |          |
| 1:2-D-01          | 139,98   | 139,28   | 0,7      |
| 1:1:2-01          | 0,361    | 0,002    | 0,359    |

**Tabla 25. Resultados diseño preliminar de C-2. [47]**

Diseño Riguroso

Se usa el modelo de columna RadFrac. Las especificaciones de la corriente de alimentación son exactamente las mismas que en el diseño preliminar y las de la propia torre son:

- En la pestaña *Configuration*:

| Columna RadFrac              |              |
|------------------------------|--------------|
| Tipo de cálculo              | Equilibrio   |
| Número de platos             | 34           |
| Tipo de condensador          | Total        |
| Tipo de reboiler             | Kettle       |
| Fases                        | Vapor-Liquid |
| Convergencia                 | Standard     |
| Caudal molar fondos (kmol/h) | 1,059        |
| Relación de reflujo          | 1,5          |

**Tabla 26. Especificaciones columna C-2**

Fuente: Elaboración propia

- En la pestaña *Streams*:

| Columna RadFrac                                 |    |
|---|----|
| Plato de alimentación                           | 19 |
| Etapa por la que sale la corriente de destilado | 1  |
| Etapa por la que sale la corriente de fondo     | 34 |

**Tabla 27. Especificaciones columna C-2**

Fuente: Elaboración propia

- En la pestaña *Pressure*: presión del condensador = 5 atm

Una vez definidas todas las especificaciones necesarias, se procede a simular el proceso y se obtienen estos resultados:

**Condenser / Top stage performance**

| Name                  | Value    | Units   |
|-----------------------|----------|---------|
| Temperature           | 147,684  | C       |
| Subcooled temperature |          |         |
| Heat duty             | -2,36888 | Gcal/hr |
| Subcooled duty        |          |         |

**Reboiler / Bottom stage performance**

| Name         | Value   | Units   |
|--------------|---------|---------|
| Temperature  | 157,274 | C       |
| Heat duty    | 2,36894 | Gcal/hr |
| Bottoms rate | 1,059   | kmol/hr |
| Boilup rate  | 339,319 | kmol/hr |

**Tabla 28. Resultados diseño riguroso de columna C-2. [47]**

|                   | 4       | 5       | 6       |
|-------------------|---------|---------|---------|
| Temperature C     | 147,7   | 147,7   | 157,3   |
| Pressure bar      | 5,573   | 5,066   | 5,066   |
| Vapor Frac        | 0       | 0       | 0       |
| Mole Flow kmol/hr | 140,341 | 139,28  | 1,061   |
| Mass Flow kg/hr   | 13900,5 | 13783,1 | 117,367 |
| Volume Flow l/min | 221,285 | 219,516 | 1,79    |
| Enthalpy Gcal/hr  | -4,993  | -4,954  | -0,039  |
| Mole Flow kmol/hr |         |         |         |
| 1:2-D-01          | 139,98  | 139,278 | 0,702   |
| 1:1:2-01          | 0,361   | 0,002   | 0,359   |

**Tabla 29. Resultados diseño riguroso de columna C-2. [47]**

### 3.5.4. Reactor de Craqueo o Pirólisis

En esta sección del proceso de producción de cloruro de vinilo monómero transcurre esta reacción:



La cinética de la reacción mostrada es de orden uno con respecto al reactivo (dicloroetano) y tiene la siguiente estructura:

$$(-r_p) = k_p \cdot c_{\text{DCE}}$$

donde  $k_p$  es la constante cinética de la reacción de pirólisis y  $c_{\text{DCE}}$  es la concentración del reactante DCE, la cual se calcula a partir de la expresión que aparece a continuación:

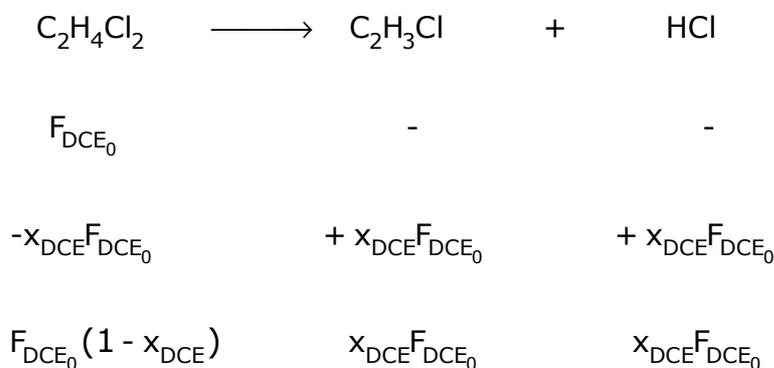
$$k_p = 3,98 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right)$$

La energía de activación de la reacción de craqueo ( $E_p$ ) es  $2,43 \cdot 10^5 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$  y la temperatura a la que se efectúa la operación de pirólisis es de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $773 \text{ K}$ ), siendo la  $R = 8,314 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}$ , la constante de los gases universales.

De ello se concluye que la constante  $k_p$  tiene un valor de  $1,51 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ .

La ecuación para el diseño del reactor es:

$$\frac{dF_{\text{DCE}}}{dV} = -(-r_p)_R \quad (3.5.4.a)$$



Tras realizar el balance estequiométrico, el flujo molar total queda de esta manera:

$$F_t = F_{DCE_0} - x_{DCE} \cdot F_{DCE_0} + x_{DCE} \cdot F_{DCE_0} + x_{DCE} \cdot F_{DCE_0} = F_{DCE_0} \cdot (1 + x_{DCE})$$

Como se puede observar en el balance anterior,  $F_{DCE} = F_{DCE_0} (1 - x_{DCE})$ , por lo que  $dF_{DCE}$  sería igual a  $F_{DCE} - F_{DCE_0} = -x_{DCE} \cdot F_{DCE_0}$

Sustituyendo ahora este resultado en la ecuación (3.5.4.a) se tiene que  $\frac{d(-x_{DCE} \cdot F_{DCE_0})}{dV} = -(-r_p)_R \Rightarrow \frac{dV}{F_{DCE_0}} = \frac{dx_{DCE}}{(-r_p)_R} = \frac{dx_{DCE}}{k_p \cdot c_{DCE} \cdot (1 - \epsilon)}$

Teniendo en cuenta que la concentración de dicloroetano es

$$c_{DCE} = \frac{F_{DCE}}{Q_{total}} = \frac{F_{DCE_0} (1 - x_{DCE})}{Q_{total}}$$

Volviendo de nuevo a sustituir en la ecuación de diseño:

$$\frac{dV}{F_{DCE_0}} = \frac{dx_{DCE}}{k_p \cdot \frac{F_{DCE_0} (1 - x_{DCE})}{Q_{total}} \cdot (1 - \epsilon)}$$

A continuación se expresa el caudal volumétrico  $Q_{total}$  en función de  $x_{DCE}$ :

$$Q_{total} = \frac{F_t \cdot R \cdot T}{p} = \frac{F_{DCE_0} (1 + x_{DCE}) \cdot R \cdot T}{p}$$

Separando variables e integrando se llega a:

$$\int_0^V dV = \frac{F_{DCE_0} \cdot R \cdot T}{k_p \cdot p \cdot (1 - \epsilon)} \cdot \int_{x_{DCE_0}=0}^{x_{DCE_0}=0,6} \frac{(1 + x_{DCE})}{(1 - x_{DCE})} \quad (3.5.4.b)$$

Se tienen además los siguientes datos:

- La temperatura a la que opera el reactor, que es de 500°C (773 K).
- La presión del reactor,  $p = 14$  atm.

- La porosidad  $\varepsilon = 0,4$ .

El caudal molar de dicloroetano, hallado en el balance de materia de esta sección (apartado 3.1.4) es:

$$F_{\text{DCE}_0} = 1,77 \cdot 10^6 \frac{\text{kmol}}{\text{año}} = 70,3 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

Introduciendo estos valores en la expresión (3.5.4.b) se obtiene el volumen del reactor de pirólisis:

$$V = 1,6 \text{ m}^3.$$

### 3.5.5. Columnas de Depuración de CVM

El diseño de las dos columnas de destilación en serie que componen la etapa de purificación del cloruro de vinilo se ha realizado mediante el empleo del simulador de procesos del programa Aspen Plus (del mismo modo que se utilizó también en la depuración de dicloroetano). El procedimiento seguido para las dos torres de que consta esta etapa ha sido el siguiente: primero se efectúa un diseño preliminar y a continuación un diseño más riguroso, en el cual se han usado algunos de los datos y resultados obtenidos en el preliminar.

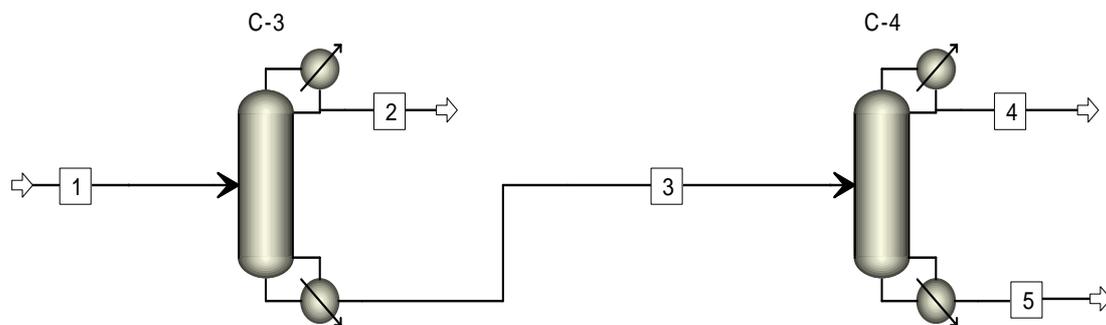


Figura 26. Unidad de Depuración de CVM. [47]

### 1) Columna de destilación C-3

La primera columna de destilación de esta unidad recibe como alimentación el producto resultante del reactor de pirólisis, que es una mezcla constituida fundamentalmente por el CVM y el ácido clorhídrico formados, el DCE no convertido y algunos subproductos en una proporción bastante inferior a la de los otros.

En ella se separa el cloruro de hidrógeno de los otros dos componentes mayoritarios, que pasan posteriormente a la segunda torre de esta fase.

#### Diseño Preliminar

El primer paso para efectuar este diseño inicial es introducir los componentes del proceso y elegir el método termodinámico apropiado en el simulador de Aspen Plus. Luego se selecciona el modelo de columna DSTWU y se conectan las tres corrientes de alimentación, destilado y colas.

A continuación, se completan las especificaciones de la corriente de alimentación y del bloque de la propia columna para poder abordar la simulación. Los datos a introducir son los que se recogen en las tablas 30 y 31:

| <b>Corriente de alimentación (1)</b> |        |
|--------------------------------------|--------|
| Temperatura (°C)                     | 90     |
| Presión (atm)                        | 7      |
| Caudales molares (kmol/h)            |        |
| CVM                                  | 151,86 |
| HCl                                  | 151,86 |
| DCE                                  | 101,29 |

**Tabla 30. Especificaciones de la alimentación de C-3**

Fuente: Elaboración propia

| Columna DSTWU                                 |                      |
|---|----------------------|
| Relación de reflujo                           | 1,2 · reflujo mínimo |
| Clave ligero                                  | HCl                  |
| Recuperación del clave ligero (tanto por uno) | 0,99                 |
| Clave pesado                                  | CVM                  |
| Recuperación del clave pesado (tanto por uno) | 0,01                 |
| Presión del condensador (atm)                 | 5                    |
| Presión del hervidor (atm)                    | 5                    |
| Tipo de condensador                           | Total                |

**Tabla 31. Especificaciones de la columna C-3**

Fuente: Elaboración propia

Nota: se ha asumido que la relación de reflujo es 1,2 veces la relación de reflujo mínima.

Una vez especificados tanto la corriente de alimentación como la columna, se procede a simular la operación y se obtienen los siguientes resultados:

| Parameter                           | Value    | Unit    |
|-------------------------------------|----------|---------|
| Minimum reflux ratio:               | 1,52437  |         |
| Actual reflux ratio:                | 1,82924  |         |
| Minimum number of stages:           | 3,9332   |         |
| Number of actual stages:            | 8,66372  |         |
| Feed stage:                         | 7,39163  |         |
| Number of actual stages above feed: | 6,39163  |         |
| Reboiler heating required:          | 0,35611  | Gcal/hr |
| Condenser cooling required:         | 1,60151  | Gcal/hr |
| Distillate temperature:             | -49,9954 | C       |
| Bottom temperature:                 | 48,0761  | C       |
| Distillate to feed fraction:        | 0,374954 |         |

**Tabla 32. Resultados diseño preliminar de C-3. [47]**

|                     | 1       | 2       | 3       |  |
|---------------------|---------|---------|---------|--|
| ▶ Temperature C     | 90      | -50     | 48,1    |  |
| ▶ Pressure bar      | 7,093   | 5,066   | 5,066   |  |
| ▶ Vapor Frac        | 0,867   | 0       | 0       |  |
| ▶ Mole Flow kmol/hr | 405,01  | 151,86  | 253,15  |  |
| ▶ Mass Flow kg/hr   | 25051,5 | 5576,45 | 19475,1 |  |
| ▶ Volume Flow l/min | 23584,2 | 85,361  | 318,376 |  |
| ▶ Enthalpy Gcal/hr  | -5,559  | -3,951  | -3,566  |  |
| ▶ Mole Flow kmol/hr |         |         |         |  |
| ▶ VINYL-01          | 151,86  | 1,519   | 150,341 |  |
| ▶ HYDRO-01          | 151,86  | 150,341 | 1,519   |  |
| ▶ 1:2-D-01          | 101,29  |         | 101,29  |  |

**Tabla 33. Resultados diseño preliminar de C-3. [47]**

### Diseño Riguroso

De nuevo se introducen en primer lugar los distintos componentes (que son los mismos que en el diseño preliminar anterior) y se elige el método termodinámico. En este caso, se selecciona el modelo de columna RadFrac y se conectan también las tres corrientes de alimentación, destilado y fondo.

El paso siguiente es completar las especificaciones de la corriente de alimentación, que son exactamente las mismas que en el primer diseño, y del bloque de la torre, que sí difiere del anterior, puesto que los datos a introducir ahora son:

- En la pestaña *Configuration*:

| Columna RadFrac                 |              |
|---------------------------------|--------------|
| Tipo de cálculo                 | Equilibrio   |
| Número de platos                | 10           |
| Tipo de condensador             | Total        |
| Tipo de reboiler                | Kettle       |
| Fases                           | Vapor-Liquid |
| Convergencia                    | Standard     |
| Caudal molar destilado (kmol/h) | 151,86       |
| Relación de reflujo             | 2            |

**Tabla 34. Especificaciones columna C-3**

Fuente: Elaboración propia

Nota: se ha mayorado un poco la relación de reflujo (cuyo valor obtenido en el diseño preliminar era de 1,83), debido a que el método DSTWU tiende a subestimar la relación de reflujo mínima.

- En la pestaña *Streams*:

| Columna RadFrac                                 |    |
|---|----|
| Plato de alimentación                           | 9  |
| Etapa por la que sale la corriente de destilado | 1  |
| Etapa por la que sale la corriente de fondo     | 10 |

**Tabla 35. Especificaciones columna C-3**

Fuente: Elaboración propia

- En la pestaña *Pressure*: presión del condensador = 5 atm

Una vez completas todas estas especificaciones, se resuelve la simulación y se obtiene como resultados finales:

**Condenser / Top stage performance**

| Name                  | Value    | Units   |
|-----------------------|----------|---------|
| Temperature           | -48,7599 | C       |
| Subcooled temperature |          |         |
| Heat duty             | -1,74695 | Gcal/hr |
| Subcooled duty        |          |         |

**Reboiler / Bottom stage performance**

| Name         | Value     | Units   |
|--------------|-----------|---------|
| Temperature  | 30,8984   | C       |
| Heat duty    | -1,38656  | GJ/hr   |
| Bottoms rate | 253,15    | kmol/hr |
| Boilup rate  | 0,0040501 | kmol/hr |

**Tabla 36. Resultados diseño riguroso de C-3. [47]**

|                   | 4       | 5       | 6       |  |
|-------------------|---------|---------|---------|--|
| Temperature C     | 90      | -48,8   | 30,9    |  |
| Pressure bar      | 7,093   | 5,066   | 5,066   |  |
| Vapor Frac        | 0,867   | 0       | 0       |  |
| Mole Flow kmol/hr | 405,01  | 151,86  | 253,15  |  |
| Mass Flow kg/hr   | 25051,5 | 5769,88 | 19281,6 |  |
| Volume Flow l/min | 23584,2 | 88,526  | 305,703 |  |
| Enthalpy Gcal/hr  | -5,559  | -3,754  | -3,884  |  |
| Mole Flow kmol/hr |         |         |         |  |
| VINYL-01          | 151,86  | 8,947   | 142,913 |  |
| HYDRO-01          | 151,86  | 142,913 | 8,947   |  |
| 1:2-D-01          | 101,29  | trace   | 101,29  |  |

**Tabla 37. Resultados diseño riguroso de C-3. [47]**

## 2) Columna de destilación C-4

### Diseño Preliminar

La segunda torre de depuración de cloruro de vinilo monómero se alimenta con la corriente de los fondos que le llega procedente de la primera columna y que está compuesta básicamente por CVM y dicloroetano, además de una pequeña parte de HCl que no se separó en la primera columna.

El método utilizado para diseñar esta columna es el mismo que el empleado para diseñar la torre C-3.

### Diseño Preliminar

Los componentes a introducir en este caso en la alimentación a la torre son el DCE y el 1,1,2-tricloroetano y la temperatura y presión son las de la corriente de fondo anterior. Se vuelve a seleccionar el método termodinámico y el modelo de columna DSTWU para este diseño preliminar.

| Corriente de alimentación=Corriente de fondos de columna C-3 (6) |        |
|--|--------|
| Temperatura (°C)   | 30,9   |
| Presión (atm)  | 5,1    |
| Caudales molares (kmol/h)  |        |
| CVM  | 142,91 |
| DCE  | 101,29 |
| HCl  | 8,95   |

**Tabla 38. Especificaciones de la alimentación de C-4**

Fuente: Elaboración propia

| Columna DSTWU                                 |                      |
|---|----------------------|
| Relación de reflujo                           | 1,2 · reflujo mínimo |
| Clave ligero                                  | CVM                  |
| Recuperación del clave ligero (tanto por uno) | 0,998                |
| Clave pesado                                  | DCE                  |
| Recuperación del clave pesado (tanto por uno) | 0,001                |
| Presión del condensador (atm)                 | 5                    |
| Presión del hervidor (atm)                    | 5                    |
| Tipo de condensador                           | Total                |

**Tabla 39. Especificaciones de la columna C-4**

Fuente: Elaboración propia

Simulando el proceso se determinan los parámetros siguientes:

| Parameter                           | Value    | Unit    |
|-------------------------------------|----------|---------|
| Minimum reflux ratio:               | 0,132175 |         |
| Actual reflux ratio:                | 0,15861  |         |
| Minimum number of stages:           | 5,28046  |         |
| Number of actual stages:            | 27,899   |         |
| Feed stage:                         | 14,3901  |         |
| Number of actual stages above feed: | 13,3901  |         |
| Reboiler heating required:          | 1,12522  | Gcal/hr |
| Condenser cooling required:         | 0,811079 | Gcal/hr |
| Distillate temperature:             | 16,0988  | C       |
| Bottom temperature:                 | 146,569  | C       |
| Distillate to feed fraction:        | 0,599153 |         |

**Tabla 40. Resultados diseño preliminar de C-4. [47]**

|                     | 1       | 2       | 3       |
|---------------------|---------|---------|---------|
| ▶ Temperature C     | 30,9    | 16,1    | 146,6   |
| ▶ Pressure bar      | 5,573   | 5,066   | 5,066   |
| ▶ Vapor Frac        | 0       | 0       | 0       |
| ▶ Mole Flow kmol/hr | 253,15  | 151,675 | 101,475 |
| ▶ Mass Flow kg/hr   | 19281,6 | 9250,15 | 10031,4 |
| ▶ Volume Flow l/min | 305,703 | 167,402 | 159,583 |
| ▶ Enthalpy Gcal/hr  | -3,884  | 0,031   | -3,601  |
| ▶ Mole Flow kmol/hr |         |         |         |
| ▶ VINYL-01          | 142,91  | 142,624 | 0,286   |
| ▶ 1:2-D-01          | 101,29  | 0,101   | 101,189 |
| ▶ HYDRO-01          | 8,95    | 8,95    | trace   |

**Tabla 41. Resultados diseño preliminar de C-4. [47]**

### Diseño Riguroso

Se usa el modelo de columna RadFrac. Las especificaciones de la corriente de alimentación son exactamente las mismas que en el diseño preliminar y las de la propia torre son:

- En la pestaña *Configuration*:

| Columna RadFrac              |              |
|------------------------------|--------------|
| Tipo de cálculo              | Equilibrio   |
| Número de platos             | 29           |
| Tipo de condensador          | Total        |
| Tipo de reboiler             | Kettle       |
| Fases                        | Vapor-Liquid |
| Convergencia                 | Standard     |
| Caudal molar fondos (kmol/h) | 101,475      |
| Relación de reflujo          | 0,2          |

**Tabla 42. Especificaciones de C-4**

Fuente: Elaboración propia

- En la pestaña *Streams*:

| Columna RadFrac                                 |    |
|---|----|
| Plato de alimentación                           | 16 |
| Etapa por la que sale la corriente de destilado | 1  |
| Etapa por la que sale la corriente de fondo     | 29 |

**Tabla 43. Especificaciones de C-4**

Fuente: Elaboración propia

- En la pestaña *Pressure*: presión del condensador = 5 atm

Los resultados obtenidos tras resolver la simulación de esta operación son los que se muestran seguidamente:

| Condenser / Top stage performance |           |         |  |
|-----------------------------------|-----------|---------|--|
| Name                              | Value     | Units   |  |
| Temperature                       | 16,0881   | C       |  |
| Subcooled temperature             |           |         |  |
| Heat duty                         | -0,868678 | Gcal/hr |  |
| Subcooled duty                    |           |         |  |

| Reboiler / Bottom stage performance |         |         |  |
|-------------------------------------|---------|---------|--|
| Name                                | Value   | Units   |  |
| Temperature                         | 146,961 | C       |  |
| Heat duty                           | 1,18423 | Gcal/hr |  |
| Bottoms rate                        | 101,475 | kmol/hr |  |
| Boilup rate                         | 170,389 | kmol/hr |  |

**Tabla 44. Resultados diseño riguroso de C-4. [47]**

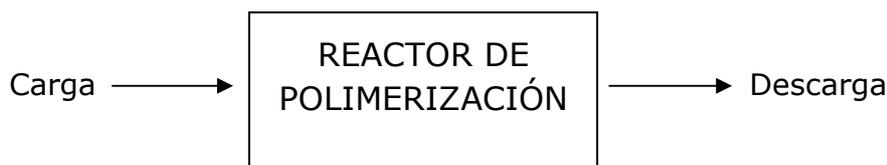
|                    | 4       | 5       | 6       |  |
|--------------------|---------|---------|---------|--|
| Temperature C      | 30,9    | 16,1    | 147     |  |
| Pressure bar       | 5,573   | 5,066   | 5,066   |  |
| Vapor Frac         | 0       | 0       | 0       |  |
| Mole Flow kmol/hr  | 253,15  | 151,675 | 101,475 |  |
| Mass Flow kg/hr    | 19281,6 | 9246,42 | 10035,1 |  |
| Volume Flow l/min  | 305,703 | 167,384 | 159,706 |  |
| Enthalpy Gcal/hr   | -3,884  | 0,036   | -3,604  |  |
| Mole Flow kmol/hr: |         |         |         |  |
| VINYL-01           | 142,91  | 142,725 | 0,185   |  |
| HYDRO-01           | 8,95    | 8,95    | trace   |  |
| 1:2-D-01           | 101,29  | < 0,001 | 101,29  |  |

**Tabla 45. Resultados diseño riguroso de C-4. [47]**

### 3.6. Diseño de Equipos en la Planta de PVC

#### 3.6.1. Reactor de Polimerización

El procedimiento a seguir para efectuar el diseño del reactor de polimerización de cloruro de vinilo a policloruro de vinilo es diferente al realizado para diseñar los dos reactores presentes en la planta de CVM, debido a que el tratamiento de la cinética de reacción en este caso es demasiado complejo y no se va a abordar como tal.



La carga que se alimenta al reactor de polimerización corresponde a cloruro de vinilo monómero (en su mayor parte), agua y una serie de aditivos necesarios para que tenga lugar dicha reacción.

En el balance de materia que se llevó a cabo para la unidad de craqueo o pirolisis se determinó que se producen  $66437,5 \frac{\text{t CVM}}{\text{año}}$ . Posteriormente, toda esa cantidad pasa a la planta de PVC y entra en la etapa de polimerización en suspensión. Por tanto, se puede asumir que la carga del reactor está constituida prácticamente por las  $66437,5 \frac{\text{t CVM}}{\text{año}}$ .

La descarga del reactor consiste en el policloruro de vinilo que se forma tras la reacción, más el cloruro de vinilo no transformado que sale del mismo.

El tiempo  $t$  (que aparece en el esquema) hace referencia al tiempo de ciclo de la polimerización, que es la suma de los tiempos de cada una de las cuatro fases que se dan durante en el proceso:

$$t_{\text{ciclo}} = t_{\text{carga}} + t_{\text{reacción}} + t_{\text{descarga}} + t_{\text{limpieza}} \text{ (h/ciclo).}$$

Para la operación de polimerización de CVM a PVC, el tiempo de ciclo es de 17 horas.

El volumen (o tamaño del reactor) se va a determinar a partir de la masa y la densidad de la sustancia que contiene.

Como consecuencia de que en el reactor se hallan presentes dos compuestos distintos (el CVM y el PVC que se forma tras la reacción de polimerización del primero), para llevar a cabo el diseño de este equipo se va a considerar el caso más desfavorable y que daría lugar a un mayor volumen del reactor. Esta opción se da con el cloruro de vinilo, ya que su densidad es menor que la del PVC y, por consiguiente, el volumen es a su vez menor (ya que  $V = \frac{m}{\rho}$ ). Por este motivo, se emplean la masa y densidad del CVM para diseñar el reactor de polimerización de esta unidad.

Dado que entran  $66437,5 \frac{\text{t CVM}}{\text{año}}$  y las plantas funcionan 7000 horas al año (debido a que es un proceso discontinuo y se ha optado por diseñarla del lado de la seguridad):

$$66437,5 \frac{\text{t CVM}}{\text{año}} \cdot \frac{1 \text{ año}}{7000 \text{ h}} \cdot \frac{17 \text{ h}}{1 \text{ ciclo}} = 161,3 \frac{\text{t CVM}}{\text{año}} = 161.348 \frac{\text{kg CVM}}{\text{ciclo}}$$

Como la densidad del cloruro de vinilo es de  $970 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ :

$$V = \frac{161.348 \frac{\text{kg}}{\text{ciclo}}}{970 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 166,3 \frac{\text{m}^3}{\text{ciclo}}$$

Éste es un volumen considerable (bastante mayor que el correspondiente a los reactores presentes en la planta de cloruro de vinilo) y es probable que pueda haber problemas de agitación. Por este motivo, y tomando como referencia otros proyectos y fuentes de información relativos al proceso de producción de PVC y teniendo en cuenta que se trata de un proceso en el cual la resina de policloruro de vinilo se produce de manera discontinua, es más conveniente operar con cuatro reactores autoclaves de igual volumen que utilizar un único reactor de mayor tamaño. Así pues, se va a optar por colocar cuatro reactores de polimerización en paralelo de  $41,6 \text{ m}^3$  cada uno (de tal forma que mientras en uno de ellos tiene lugar una de las cuatro fases del proceso, en los demás se lleven a cabo las otras fases), para que en todo momento haya algún reactor en funcionamiento. De esta manera no habría que retrasar la producción y se aumenta la eficiencia de la planta de PVC.

## 4. MEDICIONES Y PRESUPUESTO

### 4.1. Planta de cloruro de vinilo

#### 4.1.1. Reactor de Cloración Directa

Para estimar el coste del reactor de cloración se han utilizado las correlaciones registradas en el método seguido por Matches (Matches' engineering to chemical energy manufacturing, que es una compañía de ingeniería que proporciona apoyo para el desarrollo de nuevos productos y procesos tecnológicos o mejoras en productos químicos, energéticos y metalúrgicos para aumentar su eficiencia).

Según este procedimiento, es posible determinar el coste de este equipo a partir del tipo de reactor, su volumen (que fue calculado en el apartado del diseño), el material y la presión interna del mismo:

Se trata de un reactor no agitado que consta de camisa de refrigeración externa. Su volumen es de 33,65 m<sup>3</sup> (que equivale a 8889 galones); el material elegido para su construcción es acero inoxidable 304 (SS 304) y la presión en el mismo es de 5 bar (72,52 psi). Todos estos datos, unidos a las correlaciones mencionadas proporcionan un coste del reactor de cloración directa de 202100 \$, que son unos **181.093 €**.

| <b>REACTOR DE CLORACIÓN DIRECTA, R-1</b> |                        |
|--|------------------------|
| TIPO                                     | Jacketed, Non-Agitated |
| VOLUMEN (m <sup>3</sup> )                | 33,65                  |
| VOLUMEN (galones)                        | 8889                   |
| MATERIAL                                 | Stainless Steel, 304   |
| PRESIÓN (bar)                            | 5                      |
| PRESIÓN (psi)                            | 72,52                  |
| <b>COSTE (€)</b>                         | <b>181.093</b>         |

**Tabla 46. Coste Reactor de Cloración**

Fuente: Elaboración propia

#### 4.1.2. Reactor de Oxidación

El reactor de oxidación es un reactor de lecho fluidizado no agitado y sin camisa de refrigeración en su exterior, ya que la corriente de salida del mismo se enfría rápidamente en un equipo enfriador o quench colocado en serie. Posee un volumen de 43,2 m<sup>3</sup> (11412 galones) y una presión en su interior de aproximadamente 5 bar (72,52 psi). Nuevamente, el material empleado para este equipo es acero inoxidable del tipo 304 (SS 304).

El coste del reactor de oxidación asciende a **217.383,5 €** (242600 \$).

| REACTOR DE OXIDACIÓN, R-2 |                        |
|---------------------------|------------------------|
| TIPO                      | Jacketed, Non-Agitated |
| VOLUMEN (m <sup>3</sup> ) | 43,2                   |
| VOLUMEN (galones)         | 11412                  |
| MATERIAL                  | Stainless Steel, 304   |
| PRESIÓN (bar)             | 5                      |
| PRESIÓN (psi)             | 72,52                  |
| <b>COSTE (€)</b>          | <b>217.383,5</b>       |

**Tabla 47. Coste Reactor de Oxidación**

Fuente: Elaboración propia

#### 4.1.3. Columna de Destilación C-1

El coste de una columna de destilación se obtiene como la suma del precio de la propia torre más el coste adicional que suponen los platos de destilación:

$$\text{Coste C-1} = \text{Coste columna} + \text{Coste platos} \quad (4.1.2.a)$$

##### 1) Coste columna

El coste del equipo empleado para llevar a cabo la operación de destilación es directamente proporcional al peso del mismo, el cual depende a su vez del material utilizado para construir la torre.

El material empleado para la construcción de este equipo es acero inoxidable AISI 304, cuya densidad es de 7930 kg/m<sup>3</sup>. El peso del acero usado en el diseño de toda la torre se determina a partir del volumen del mismo y la densidad de dicho acero.

$$V = V_{\text{lateral}} + V_{\text{bases}} \quad (4.1.2.b)$$

$$V_{\text{lateral}} = \pi \cdot \left( \frac{D_e^2}{4} - \frac{D_i^2}{4} \right) \cdot H \quad (4.1.2.c)$$

donde  $D_e$  y  $D_i$  son los diámetros externo e interno de la columna respectivamente.

Para hallar el diámetro interno se sigue el procedimiento que se detalla a continuación: [56]

$$D_i = \sqrt{\frac{4 \cdot A}{\pi}} \quad (4.1.2.d)$$

$$A = \frac{Q_v}{U_n} \quad (4.1.2.e)$$

$$Q_v = \frac{D \cdot PM_{\text{mezcla}}}{\rho_v} \quad (4.1.2.f)$$

$$U_n = \frac{Y}{\frac{\rho_v}{\rho_L - \rho_v}} \quad (4.1.2.g)$$

$$Y = \frac{N - N_{\text{mín}}}{N + 1} \quad (4.1.2.h)$$

$$\rho_v = \frac{1}{\sum \frac{x_{D_i}}{\rho_{g_i}}} \quad (4.1.2.i)$$

$$\rho_L = \frac{1}{\sum \frac{x_{B_i}}{\rho_{\text{liq}_i}}} \quad (4.1.2.j)$$

La nomenclatura utilizada en todas estas expresiones es la siguiente:

A es el área del material de acero inoxidable empleado en la construcción de la columna;  $Q_v$  el caudal volumétrico; D el caudal molar de la corriente de destilado (kmol/h);  $\rho_v$  la densidad de la fase vapor;  $U_n$  es la velocidad del gas;  $\rho_L$  la densidad de la fase líquida; N se refiere al número real de platos que posee la torre y  $N_{\min}$  al número mínimo de platos que debe tener la misma;  $x_{Di}$  es la fracción de destilado de cada una de las distintas especies y  $x_{Bi}$  la fracción de colas de cada componente; por último,  $\rho_{g_i}$  es la densidad en fase gaseosa de cada sustancia presente y  $\rho_{liq_i}$  su homóloga en fase líquida.

Los datos necesarios para los tres componentes que intervienen en esta columna son:

| Componente    | Peso molecular | $x_D$  | $\rho_g$ (kg/m <sup>3</sup> ) | $x_B$   | $\rho_{liq}$ (kg/m <sup>3</sup> ) |
|---------------|----------------|--------|-------------------------------|---------|-----------------------------------|
| DCE           | 99             | 0,693  | 3,42                          | 0,997   | 1253                              |
| Tricloroetano | 133,5          | 3,2E-4 | 4,21                          | 2,58E-3 | 1435                              |
| HCl           | 36,5           | 0,307  | 1,49                          | 2,85E-5 | 1192,98                           |

**Tabla 48. Datos de los componentes de C-1**

Fuente: Elaboración propia

Sustituyendo estos valores en las expresiones (4.1.2.i) y (4.1.2.j) se obtienen  $\rho_v = 2,446 \text{ kg/m}^3$  y  $\rho_L = 1253,9 \text{ kg/m}^3$  y además  $PM_{\text{mezcla}} = 269 \text{ kg/kmol}$ .

Como además se sabe (del diseño de la columna C-1 efectuado en la memoria de cálculo) que  $D = 6,25 \text{ kmol/h}$ , por medio de la ecuación (4.1.2.f) se llega a  $Q_v = 687,5 \text{ m}^3/\text{h}$ .

También se tiene del diseño que  $N = 18$  y  $N_{\min} = 4 \Rightarrow Y = 0,737$  (expresión (4.1.2.h)). Por tanto, reemplazando datos en (4.1.2.g) se halla la velocidad del gas  $U_n = 377$ .

Finalmente, ya es posible determinar el área de la torre de destilación C-1:

$$A = 1,823 \text{ m}^2 \Rightarrow D_i = 1,523 \text{ m.}$$

$$D_e = D_i + 2 \text{ in} = 1,57 \text{ m.}$$

Para saber la altura de la columna (H), se tiene en cuenta que la misma dispone de 18 platos y que éstos se encuentran separados una distancia de 0,5 metros aproximadamente, por lo que  $H = 9,5 \text{ m}$ .

Ahora es posible calcular el  $V_{\text{lateral}}$  mediante la ecuación (4.1.2.c), que tiene un valor de  $1,17 \text{ m}^3$ .

A continuación se halla el  $V_{\text{bases}}$ :

$$V_{\text{bases}} = A_{\text{bases}} \cdot \text{espesor} = 2 \cdot \frac{\pi \cdot D_e^2}{4} \cdot 0,051 = 0,098 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{total}} = V_{\text{lateral}} + V_{\text{bases}} = 1,268 \text{ m}^3.$$

El peso de la torre sería entonces de  $1,268 \text{ m}^3 \times 7930 \text{ kg/m}^3 = 10057,98 \text{ kg}$ .

Conociendo asimismo que el valor típico de compra de estos equipos es de 12 €/kg si el material es acero inoxidable:

$$\text{Coste columna} = 10057,98 \text{ kg} \times 12 \text{ €/kg} = 120.695,76 \text{ €}.$$

## 2) Coste platos

Para obtener el precio correspondiente a los platos de una columna de destilación se emplea la siguiente correlación:

$$\begin{aligned} \text{Precio (\$)} &= 140 \cdot N \cdot \frac{D_i(\text{ft})}{6} \cdot \frac{M \& S}{M \& S (1970)} = \frac{1,523 \text{ m} \cdot \frac{3,28 \text{ ft}}{1 \text{ m}}}{6} \cdot \frac{1302,3}{303,3} \\ &= 9008,7 \text{ \$} = 8055 \text{ €} = \text{Coste platos} \end{aligned}$$

El coste total de adquisición de la columna de destilación C-1 asciende a:

$$\text{Coste C-1} = 120695,76 + 8055 = \mathbf{128.750,76 \text{ €}}$$

#### 4.1.4. Columna de Destilación C-2

El material empleado para la construcción de este equipo es también acero inoxidable AISI 304 y, por consiguiente, su densidad vuelve a ser 7930 kg/m<sup>3</sup>.

El método de cálculo que se va a seguir es el mismo que se desarrolló para la primera torre, con lo que aplicando todas las expresiones recogidas en el procedimiento anterior se obtienen los siguientes valores:

|                                     |         |   |         |
|-------------------------------------|---------|---|---------|
| D (kmol/h)                          | 139,28  | X <sub>BTri</sub>                       | 0,34    |
| PM <sub>mezcla</sub>                | 232,5   | ρ <sub>L</sub> (kg/m <sup>3</sup> )     | 1311,86 |
| X <sub>DDCE</sub>                   | 0,999   | Un                                      | 185,94  |
| X <sub>DTri</sub>                   | 1,44E-5 | A (m <sup>2</sup> )                     | 50,92   |
| ρ <sub>v</sub> (kg/m <sup>3</sup> ) | 3,42    | Di (m)                                  | 8,05    |
| Qv (m <sup>3</sup> /h)              | 9468,6  | De (m)                                  | 8,1     |
| N                                   | 34      | H (m)                                   | 17,5    |
| N <sub>mín</sub>                    | 17      | V <sub>lateral</sub> (m <sup>3</sup> )  | 11,1    |
| Y                                   | 0,486   | V <sub>bases</sub> (m <sup>3</sup> )    | 2,602   |
| X <sub>BDCE</sub>                   | 0,66    | ρ <sub>acero</sub> (kg/m <sup>3</sup> ) | 7930    |

**Tabla 49. Datos para hallar el coste de C2**

Fuente: Elaboración propia

El volumen total de la torre sería el siguiente:

$$V_{\text{total}} = V_{\text{lateral}} + V_{\text{bases}} = 14,02 \text{ m}^3.$$

El peso de la columna sería entonces de 14,02 m<sup>3</sup> x 7930 kg/m<sup>3</sup> = 111160,54 kg.

Coste columna = 111160,54 kg x 12 €/kg = 1.333.926,48 €.

Para obtener el precio correspondiente a los platos de C-2 se emplea la correlación utilizada en C-1 para tal propósito:

$$\text{Precio (\$)} = 140 \cdot N \cdot \frac{D_i(\text{ft})}{6} \cdot \frac{M \& S}{M \& S (1970)} = 89.942,3 \$ = 80.404 €$$

De este modo, el coste total de la columna de destilación C-2 adquiere un valor de:

$$\text{Coste C-2} = 1333926,48 + 80404 = \mathbf{1.414.330,48 \text{ €}}$$

#### 4.1.5. Reactor de Pirólisis o Craqueo

El método empleado para determinar el coste inicial o de adquisición del reactor de pirólisis ha sido el método de Guthrie. Este procedimiento consiste en evaluar el coste de cada equipo o componente en función de su tamaño nominal (volumen en este caso), mediante una correlación de la forma:

$$C = CR \cdot \left(\frac{S}{SR}\right)^m \cdot \left(\frac{I_{\text{actual}}}{I_{\text{base}}}\right)$$

Donde CR indica el coste de referencia en \$, S es el rango de tamaño nominal en las unidades correspondientes (lb/h para esta situación), SR es el tamaño de referencia, el exponente m es un factor que tiene en cuenta los

costes de instalación,  $\left(\frac{I_{\text{actual}}}{I_{\text{base}}}\right)$  es un factor de actualización anual que tiene

en cuenta la inflación y que se publica en las revistas del sector y hace referencia al Índice de Marshall & Swift.

Todos estos parámetros se encuentran tabulados en el "National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, Appendix D" para cada tipo de equipo en particular y han sido agrupados procedentes de múltiples fuentes distintas (Anand D., and J. Morehouse, 1980, "Economics of Solar Cooling"; ASME, 1981, "Estimated Costs of Environmental Control", Mechanical Engineering; Culler, D., 1984, "Pipe-Sizing Economics", Chemical Engineering...). [41]

Esta expresión ha sido obtenida a partir de correlacionar los datos de costes proporcionados por los distintos fabricantes.

El reactor de cracking o pirólisis del dicloroetano es un horno, calentado por aceite combustible o gas (fuel), cuya sección principal es la de radiación o cámara de combustión que contiene los tubos y quemadores. Para este

equipo en concreto y un caudal másico de 175395 t/año = 25056 kg/h =  $5,51 \times 10^4$  lb/h, los parámetros a usar en la correlación anterior serían los siguientes:

$$CR = 500000 \text{ \$}$$

$$S = 5,51 \times 10^4 \text{ lb/h}$$

$$SR = 25000 \text{ lb/h}$$

$$m = 0,56$$

$$I_{\text{actual}} = 920$$

$$I_{\text{base}} = 800$$

Sustituyendo todos estos datos en la ecuación de Guthrie se obtiene un coste del reactor C de **796.629 €** (895.089 \$).

| <b>REACTOR DE PIRÓLISIS, R-3</b> |                      |
|----------------------------------|----------------------|
| TIPO                             | Box-Type Furnace     |
| VOLUMEN (m <sup>3</sup> )        | 5,7                  |
| VOLUMEN (galones)                | 1505,78              |
| MATERIAL                         | Stainless Steel, 304 |
| PRESIÓN (bar)                    | 14,18                |
| PRESIÓN (psi)                    | 205,64               |
| <b>COSTE (€)</b>                 | <b>796.629</b>       |

**Tabla 50. Coste del Reactor de pirólisis**

Fuente: Elaboración propia

#### 4.1.6. Columna de Destilación C-3

Para estimar el presupuesto de los dos equipos de destilación en serie que conforman esta sección del proceso se sigue el mismo algoritmo de cálculo que fue desarrollado y explicado paso a paso en la unidad de purificación de 1,2-dicloroetano (apartado 4.1.3 – Columna de destilación C-1 y que también se repitió para C-2).

Así pues, el coste de una columna de destilación se obtiene como la suma del precio de la propia torre más el coste adicional que suponen los platos de destilación que posea la misma:

$$\text{Coste total} = \text{Coste columna} + \text{Coste platos} \quad (4.1.6.a)$$

1) Coste columna

El material empleado para la construcción de este equipo vuelve a ser acero inoxidable AISI 304, con densidad de 7930 kg/m<sup>3</sup> y el coste de la torre es directamente proporcional a su peso, que se determina a partir del volumen y la densidad.

Tomando los datos que se obtuvieron al realizar el diseño de esta columna C-3 en la memoria de cálculo es posible hallar los parámetros que se recogen en la tabla:

|                                     |          |   |       |
|-------------------------------------|----------|---|-------|
| D (kmol/h)                          | 151,86   | X <sub>BHCl</sub>                       | 0,035 |
| PM <sub>mezcla</sub>                | 198      | X <sub>BDCE</sub>                       | 0,4   |
| X <sub>DCVM</sub>                   | 0,06     | ρ <sub>L</sub> (kg/m <sup>3</sup> )     | 1074  |
| X <sub>DHCl</sub>                   | 0,94     | Un                                      | 317,9 |
| X <sub>DDCE</sub>                   | 0        | A (m <sup>2</sup> )                     | 61,62 |
| ρ <sub>v</sub> (kg/m <sup>3</sup> ) | 1,535    | Di (m)                                  | 8,86  |
| Q <sub>v</sub> (m <sup>3</sup> /h)  | 19588,46 | De (m)                                  | 8,91  |
| N                                   | 10       | H (m)                                   | 5,5   |
| N <sub>mín</sub>                    | 5        | V <sub>lateral</sub> (m <sup>3</sup> )  | 3,9   |
| Y                                   | 0,455    | V <sub>bases</sub> (m <sup>3</sup> )    | 3,17  |
| X <sub>BCVM</sub>                   | 0,565    | ρ <sub>acero</sub> (kg/m <sup>3</sup> ) | 7930  |

**Tabla 51. Datos para hallar el coste de C-3**

Fuente: Elaboración propia

El volumen total de la torre sería el siguiente:

$$V_{\text{total}} = V_{\text{lateral}} + V_{\text{bases}} = 7,07 \text{ m}^3.$$

$$\text{Peso columna} = 7,07 \text{ m}^3 \times 7930 \text{ kg/m}^3 = 56049,34 \text{ kg}.$$

$$\text{Coste columna} = 56049,34 \text{ kg} \times 12 \text{ €/kg} = 672.592,14\text{€}.$$

2) Coste platos

Para obtener el precio correspondiente a los platos de se emplea la correlación mencionada en la estimación del presupuesto de C-1:

$$\text{Precio (\$)} = 140 \cdot N \cdot \frac{D_i(\text{ft})}{6} \cdot \frac{M \& S}{M \& S (1970)}$$

Sabiendo que

$$M\&S (1970) = 303,3$$

$$M\&S = 1302.3$$

$$\text{Precio (\$)} = 29115,4 \text{ \$} = 26042 \text{ €} = \text{Coste platos}$$

El coste total de construcción de la columna de destilación C-3 asciende a:

$$\text{Coste C-3} = 672.592,14 + 26042 = \mathbf{698.634,14 \text{ €}}$$

**4.1.7. Columna de Destilación C-4**

Análogamente se procede a determinar el presupuesto de la última columna de la etapa de depuración del cloruro de vinilo monómero:

1) Coste columna

|                               |          |  |         |
|-------------------------------|----------|--|---------|
| D (kmol/h)                    | 151,675  | $X_{\text{BHCl}}$                          | 0       |
| $PM_{\text{mezcla}}$          | 198      | $X_{\text{BDCE}}$                          | 0,998   |
| $X_{\text{DCVM}}$             | 0,94     | $\rho_L$ (kg/m <sup>3</sup> )              | 1252,56 |
| $X_{\text{DHCl}}$             | 0,06     | Un   | 322,55  |
| $X_{\text{DDCE}}$             | 0        | A (m <sup>2</sup> )                        | 32,78   |
| $\rho_v$ (kg/m <sup>3</sup> ) | 2,84     | $D_i$ (m)                                  | 6,46    |
| $Q_v$ (m <sup>3</sup> /h)     | 10574,52 | $D_e$ (m)                                  | 6,51    |
| N                             | 29       | H (m)                                      | 15      |
| $N_{\text{mín}}$              | 7        | $V_{\text{lateral}}$ (m <sup>3</sup> )     | 7,76    |
| Y                             | 0,733    | $V_{\text{bases}}$ (m <sup>3</sup> )       | 1,69    |
| $X_{\text{BCVM}}$             | 1,82E-3  | $\rho_{\text{acero}}$ (kg/m <sup>3</sup> ) | 7930    |

**Tabla 52. Datos para hallar el coste de C-4**

Fuente: Elaboración propia

El volumen total de la torre sería el siguiente:

$$V_{\text{total}} = V_{\text{lateral}} + V_{\text{bases}} = 9,45 \text{ m}^3.$$

$$\text{Peso columna} = 9,45 \text{ m}^3 \times 7930 \text{ kg/m}^3 = 74948,86 \text{ kg}.$$

$$\text{Coste columna} = 74948,86 \text{ kg} \times 12 \text{ €/kg} = 899.386,32 \text{ €}.$$

2) Coste platos

$$\begin{aligned} \text{Precio (\$)} &= 140 \cdot 29 \cdot \frac{6,46 \text{ m} \cdot \frac{3,28 \text{ ft}}{1 \text{ m}}}{6} \cdot \frac{1302,3}{303,3} = 61563 \$ = \\ &= 55102 \text{ €} = \text{Coste platos} \end{aligned}$$

Sumando ambos costes, la inversión total necesaria para la columna de destilación C-4 es:

$$\text{Coste C-4} = 899.386,32 + 55102 = \mathbf{954.488,32 \text{ €}}$$

## 4.2. Planta de policloruro de vinilo

### 4.2.1. Reactor de Polimerización

En el apartado 3.6.1 se desarrolló el diseño del reactor de polimerización y se comprobó que lo adecuado era trabajar con dos equipos iguales en paralelo.

La estimación del coste de estos dos reactores se efectúa en función del material elegido y la cantidad del mismo empleada para su construcción. Se utiliza acero inoxidable AISI 304 (para recubrir el fondo y toda la pared exterior, así como para la tapa superior) y su precio está relacionado con el volumen de este material que forma parte del reactor:

$$V = V_{\text{lateral}} + V_{\text{bases}}$$

Dado que cada equipo posee un volumen total de  $41,6 \text{ m}^3$ , distribuidos en una altura de unos 4 m y un diámetro interno de 3,7 m, con un espesor de acero de unas 2 in (5 cm), se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} V_{\text{lateral}} = 2,36 \text{ m}^3 \\ V_{\text{bases}} = 1,13 \text{ m}^3 \end{array} \right\} V_{\text{total}} = 3,49 \text{ m}^3 \text{ de acero inoxidable}$$

Por tanto, la cantidad de acero inoxidable empleada es de  $3,49 \text{ m}^3 \times 7930 \text{ kg/m}^3 = 27.675,7 \text{ kg}$  de acero inoxidable.

El precio estimado es de 12 €/kg de acero, por lo que el coste de uno de los dos reactores es:

$$\text{Coste 1 reactor} = 27.675,7 \text{ kg} \times 12 \text{ €/kg} = 332.108,4 \text{ €}$$

Se conoce además que el coste conjunto del sistema de refrigeración con agua en serpentines para evacuar el calor de reacción de que dispone, unido al aislamiento exterior del reactor, es de unos 60.000 €.

Añadiendo esto último al coste inicial de un reactor se obtiene que:

$$\text{Coste 1 reactor} = 332.108,4 + 60.000 = 392.108,4 \text{ €}$$

Finalmente, el presupuesto total de la unidad de polimerización asciende a:

$$\text{Coste polimerización} = 4 \times 392.108,4 \text{ €} = \mathbf{1.568.433,6 \text{ €}}$$

### 4.3. Presupuesto Total de la Ingeniería Básica de las Plantas de CVM y PVC

En el presente capítulo 4 de Mediciones y Presupuesto se ha llevado a cabo una estimación bastante aproximada del coste inicial de los principales equipos y unidades que constituyen la ingeniería básica de estas dos plantas de producción (Planta de cloruro de vinilo y Planta de policloruro). Para ello, se ha obtenido el coste de cada uno de dichos equipos principales por separado.

Finalmente, se va a determinar el presupuesto total de la instalación completa, que se calcula como la suma de todas y cada una de estas unidades o fases del proyecto:

| <b>IITEM</b> | <b>EQUIPOS</b>               | <b>Nº EQUIPOS</b> | <b>VALOR UNITARIO (€)</b> | <b>VALOR (€)</b>    |
|--------------|------------------------------|-------------------|---------------------------|---------------------|
| <b>R-1</b>   | Reactor de Cloración Directa | 1                 | 181.093                   | 181.093,00          |
| <b>R-2</b>   | Reactor de Oxidación         | 1                 | 217.383,5                 | 217.383,50          |
| <b>C-1</b>   | Columna de Depuración de DCE | 1                 | 128.750,76                | 128.750,76          |
| <b>C-2</b>   | Columna de Depuración de DCE | 1                 | 1.414.330,48              | 1.414.330,48        |
| <b>R-3</b>   | Reactor de Pirólisis         | 1                 | 796.629                   | 796.629,00          |
| <b>C-3</b>   | Columna de Depuración de CVM | 1                 | 698.634,14                | 698.634,14          |
| <b>C-4</b>   | Columna de Depuración de CVM | 1                 | 954.488,32                | 954.488,32          |
| <b>R-4</b>   | Reactor de Polimerización    | 4                 | 392.108,4                 | 1.568.433,60        |
| <b>TOTAL</b> | -                            | 11                | -                         | <b>5.959.742,80</b> |

**Tabla 53. Presupuesto total**

Fuente: Elaboración propia

El presupuesto total de construcción de la PLANTA DE PRODUCCION DE POLICLORURO DE VINILO GRANULAR (PVC), asciende a la cantidad de **CINCO MILLONES NOVECIENTOS CINCUENTA Y NUEVE MIL SETECIENTOS CUARENTA Y DOS EUROS CON OCHENTA CÉNTIMOS (5.959.742,80€)**.

## **5. PLANOS Y DIAGRAMAS**

En las páginas siguientes se pueden visualizar los cuatro planos–diagramas que componen el proceso global de producción de PVC.

PLANO 1. Diagrama de bloques planta de CVM.

PLANO 2. Diagrama de bloques planta de PVC.

PLANO 3. Diagrama de flujo planta de CVM.

PLANO 4. Diagrama de flujo planta de PVC.

## 6. CONCLUSIONES

El presente documento ha desarrollado la ingeniería básica de una planta de producción de policloruro de vinilo granular. Como tal, describe todo el procedimiento necesario para obtener este producto, incluidas una serie de mediciones y estimaciones presupuestarias de los principales equipos que la integran, sin llegar a entrar en detalles de costes de operación, ni realizar un análisis exhaustivo de la inversión, por ser un trabajo de carácter académico.

La producción de policloruro de vinilo pertenece a un sector industrial puntero en cuanto a política y gestión ambiental, no existiendo ningún material alternativo más favorable al medio ambiente y que tenga un menor impacto en la naturaleza. Bajo el punto de vista del concepto de desarrollo sostenible, es preciso tener en cuenta que el 57% de su composición proviene de recursos naturales prácticamente ilimitados, como es la sal común.

Por todo ello, sería interesante la realización a posteriori de una ingeniería de detalle con la finalidad última de la implantación de un complejo industrial para la fabricación de resina de policloruro de vinilo en la zona propuesta en este proyecto.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Miguel Ángel Ramos Carpio, Ingeniería de los Materiales Poliméricos, Volumen I.
- [2] Alfred Rudin, The Elements of Polymer Science and Engineering.
- [3] José Alemán-Vega, Ingeniería de la producción y transporte de materia.
- [4] Williams, David J., Polymer science and engineering.
- [5] Claudia Pérez de Rivera, El mercado de Materiales de Construcción en Marruecos (2014).
- [6] C. Vladimir N. Lora, Evaluación de una Planta Petroquímica para la Producción de Resinas de Policloruro de Vinilo (PVC) a partir del Gas Natural de Camisea (Perú).
- [7] Análisis de la producción, la demanda y la recuperación de plásticos en Europa (2010).
- [8] Laura Pérez Durán, Cristina Fernández Alsina y José Barrigón de San Marcos, Proyecto Final de Carrera: Planta de Producción de Ácido Adípico, Volúmenes I y III. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria.
- [9] Bruera Suárez, El PVC (Policloruro de Vinilo). UCA – Facultad de Química e Ingeniería "Fray Rogelio Bacon".
- [10] Guía MTD en España del sector de DCE, CVM y PVC.
- [11] MTD en Europa. Producción de Polímeros.
- [12] Edgar Rodríguez Rincón, Hugo Alexander Rondón Quintana, Diana Marcela Vélez Pinzón y Leidy Carolina Aguirre Aguirre, Influencia de la Inclusión de Desecho de PVC sobre el CBR de un material granular tipo subbase.

- [13] Tema 8. Materiales Poliméricos de Mayor Interés Industrial. Asignatura: Materiales Poliméricos y Compuestos.
- [14] Greenpeace: La Industria del Cloro.
- [15] Montserrat Iborra y Javier Tejero, Apuntes de Reactores Multifásicos.
- [16] Diquima, Proceso de Fabricación de VCM (2005).
- [17] Francisco A. Herrera Castañeda, Ciencia de los Polímeros.
- [18] Occidental Chemical Chile, Manual Cloruro Férrico ( $\text{FeCl}_3$ ).
- [19] Web de Solvin Spain Martorell.
- [20] Solvin Spain Martorell, Información ambiental (2014).
- [21] Instituto Tecnológico Deorizaba, Selección de Reactores Químicos.
- [22] Web de Oxy Vinyls, LP [www.oxy.com](http://www.oxy.com)
- [23] Oxy Vinyls, LP, Vinyl Handbook.
- [24] José Eugenio Vázquez Gómez, Análisis de Equipos de Desgasificación en Instalaciones de Vapor (2014). Universidad de Sevilla - Escuela Superior de Ingenieros - Depto. Ingeniería Energética.
- [25] Saethre Bard, Pedersen Steinar y Díez de Rivera y Elzaburu Ignacio, Patente Europea nº2232011: Mezcla de PVC y método para su producción.
- [26] [www.eis.uva.es](http://www.eis.uva.es)
- [27] Universidad Nacional Mayor de San Marcos – Facultad de Química. Evaluación del complejo petroquímico de etileno y plásticos, Tomo II.
- [28] Ingeniería de la Reacción Química, cap 1.
- [28] L. Cedeño C., C. González B. y J. Ramírez S., Simulación de un reactor de oxiclорación de etileno. Estimación de diámetros de burbuja – Dpto de Ing. Química, Fac. Química, UNAM. México D.F.

[28] León Albarran Mena, José Manuel Islas Martínez y Ariana Labastida Pólito, Dimensionamiento y evaluación de una unidad para eliminar compuestos orgánicos volátiles clorados (COVC).

[29] Web de Farragtech [www.farragtech.com](http://www.farragtech.com)

[30] Farragtech, Resin Drying Background

[31] Br. Luis A. Villalobos García, Estudio de la interrelación de las variables relacionadas con la Degradación Térmica de un Grado de Policloruro de Vinilo de propósito general.

[31] Web de Air Liquide: [www.encyclopedia.airliquide.com](http://www.encyclopedia.airliquide.com).

[32] Air Liquide, Enciclopedia de los gases.

[33] Patente nº 98/33753: Procedimiento para la elaboración de 1,2-dicloroetano procedente de la oxiclорación.

[34] Capítulo 7. Reacciones Químicas Múltiples. Conceptos de Selectividad y Rendimiento.

[35] Jennifer Lucía Lizarazo Beltrán y Jhonnatan Fredy Gómez Domínguez, Producción de Cloruro de Vinilo Monómero.

[36] Ejercicio de Balance de Materia de la Planta de CVM.

[37] Web de Slideshare: <http://es.slideshare.net/gerardito8/balances-de-energia>.

[38] Web [www.es.scribd.com/doc/81855544/Conversion-Selectividad-y-Rendimiento](http://www.es.scribd.com/doc/81855544/Conversion-Selectividad-y-Rendimiento).

[39] Jeremy Dry, Bryce Lawson, Phuong Le, Israel Osisanya, Deepa Patel, Anecia Shelton, Vinyl Chloride Production - Chemical Engineering -University of Oklahoma.

[40] N. Bolívar Tapia Yagual, Estudio de Factibilidad para una planta procesadora de resinas de PVC. Diseño de una columna de destilación con costos.

- [41] National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, Appendix D.
- [42] Arkema Hernani, Guipúzcoa: Informe Gestión Consolidado.
- [43] Ercros Monzón, Huesca: Informe Gestión Consolidado.
- [44] Ercros Palos De La Frontera, Huelva: Informe Gestión Consolidado 2015.
- [45] Ercros Vilaseca, Tarragona: Informe Gestión Consolidado.
- [46] Solvin Spain (Vinilis) Martorell: Informe Gestión Consolidado (2014).
- [47] Aspen Plus V8.0, Simulador del programa.
- [50] Diseño de una columna de Destilación con HYSIS - Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Rosario - Departamento de Ingeniería Química.
- [51] Aspen Plus. Problema diseño de una columna de destilación propano-isobutano.
- [52] Aspen Plus. Introducción a la simulación de Columnas de Destilación.
- [53] Sandra Godoy, Néstor Rodríguez y Nicolás Scenna, Propiedades Termodinámicas de Equilibrio. Determinación de estado de equilibrio de fases - Facultad Regional Rosario (2008).
- [54] AutoCAD V.2013, para presentación de los planos con los diagramas de bloques y diagramas de flujos.
- [55] Interempresas.net, Revista de Plásticos Universales (2000).
- [56] José Guadalupe Mohedano Paredes, Cálculo del diámetro de una columna de destilación con costo.

Sevilla, a 13 de Septiembre de 2.016